

Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности пленок от содержания пластификаторов ДОА (1) и ДБС (2).

Значение адгезии к силикатному стеклу выше в присутствии дигидрооктадеканата. По-видимому, это связано с различной молекулярной массой и структурой пластификаторов, что, в свою очередь, оказывается на степени снижения внутренних напряжений в системе.

Таким образом, использование в качестве пластификаторов дигидрооктадеканата и диоктиладипината обеспечивает необходимый для изготовления триплексов из силикатного

стекла комплекс оптических, физико-механических и адгезионных свойств прозрачных склеивающих пленок на основе поливинилбутираля.

Литература

- Пик И.Ш., Азерский С.А. Технология пластических масс. М.: Высшая школа. 1975. 376 с. с илл.
- Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. - 200 с.
- Клеящие материалы. Герметики: Справ./ А.П. Петрова, А.В. Донской, А.Г. Чалых, А.А. Щербина; Под ред. А.П. Петровой. - СПб.: НПО "Профессионал", 2008. - 589 с.; ил.
- Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. - М.: Научный мир, 2007. - 576 с.
- Кербер М.Л., Мхитарян М.А., Восканян П.С. и др. Исследование термодинамики взаимодействия пластификаторов с ПВБ методом облученной газовой хроматографии [Текст]/М.Л. Кербер [и др.] // Пластические массы, 1989, № 5, с. 71-73.
- Штаркман Б. П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. - Нижний Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. - 328 с.
- Краски, покрытия и растворители /Д. Стойс, В. Фрейтаг (ред.), пер. с англ. Под ред. Э. Ф. Ицко. - СПб.: Профессия, 2007. - 528 стр., ил.
- Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок; Л.: Химия, 1971 г., 200 с.
- Басин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981, 208 с.
- Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977, 352 с.

УДК 678

Изучение свойств полиолефиновых композиций при воздействии ультразвука на их расплавы

И.А. КИРШ, Д.А. ПОМОГОВА, А.Е. ЧАЛЫХ*, И.С. ТВЕРИТИКОВА

Московский государственный университет пищевых производств, г. Москва, Россия

* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Россия
irina-kirsh@yandex.ru

В работе представлены исследования влияния ультразвуковой обработки на свойства смесей полиолефинов. Было установлено, что ультразвуковые колебания способствуют лучшей совместимости полимеров при их совместной переработке.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, ультразвук, полимерные смеси, совместимость полимеров, вторичная переработка.

This paper presents the study of the effect of ultrasonic treatment on the properties of polyolefin blends. It was found that ultrasonic vibrations contribute to better compatibility with the polymers of co-processing.

Keywords: polypropylene, polyethylene, ultrasound, polymer blends, polymer compatibility, recycling.

В настоящее время одним из основных направлений использования пластмасс является упаковка. Из всех выпускаемых пластиков 41% используется в упаковке, из которых

47% расходуется на упаковку пищевых продуктов. Тенденция развития упаковочных полимерных материалов все больше направлена на получение многослойных полимерных

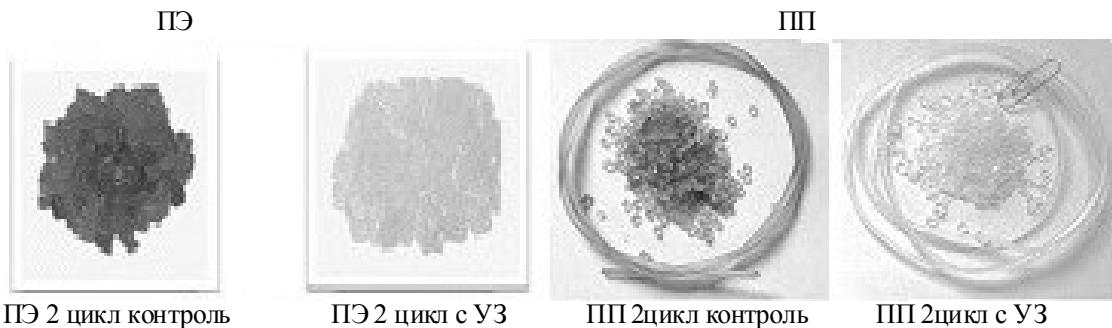


Рис. 1. Внешний вид полученных образцов.

материалов, обеспечивающих высокий комплекс барьерных свойств [1]. Сегодня существует большое разнообразие многослойных материалов, которые различаются по химическому составу и количеству полимерных слоев, а также их чередованию в материале. Вместе с тем, существенным недостатком является сложность повторной переработки отходов таких материалов, образующихся как при производстве и тем более после их эксплуатации [2]. Это связано с тем, что в процессе вторичной переработки многослойных материалов они образуют термодинамически несовместимую систему, что влияет на комплекс физико-механических свойств композиции. Проведенные исследования по изучению влияния ультразвука (УЗ) на расплавы таких смесей как полиэтилен-полиамид (ПЭ-ПА), полипропилен-полиэтилентерефталат (ПП-ПЭТФ) позволили наблюдать повышение физико-механических свойств полимерных композиций. Это связано с тем, что в процессе воздействия УЗ на расплавы смесей полимеров происходит процесс диспергирования компонентов системы, увеличение параметров растворимости одного полимера в другом за счет увеличения кислородосодержащих групп в ПЭ и ПП, а также образования продуктов сополимеризации [3–10].

Для подтверждения полученных эффектов влияния УЗ на расплавы смесей полимеров целесообразно провести исследования на полиолефиновых композициях. В связи с этим в работе в качестве объектов исследования были выбраны смеси на основе ПЭВД марки 15813-020 (показатель текучести расплава (ПТР) - 2 г/10 мин) и ПП марки 2120-16 (ПТР - 4 г/10 мин).

В работе использовали принцип моделирования процесса вторичной переработки полимеров и смесей, заключающийся в многократной переработке полимеров в экструдере с УЗ виброприставкой с последующим измельчением в дробилке ножевого типа.

В ходе работы были исследованы реологические свойства полимеров и композиций методом капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86), физико-механические свойства полимерных материалов (ГОСТ 14236-81 "Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение"). Определение плотности осуществлялось пикнометрическим методом. Изучение химической структуры композиций осуществлялось методом Фурье-ИК-спектроскопии на приборе Varian 660-IR, разрешение $0,07 \text{ см}^{-1}$ в диапазон волновых чисел $375\text{--}7900 \text{ см}^{-1}$. Изучение фазовых переходов и структурных изменений проводили методом построения термомеханических кривых.

При получении образцов наблюдались визуальные отличия во внешнем виде. Так, образцы полимеров и смесей, полученных с УЗ, имели светлый цвет и прозрачность, а у контрольных образцов от цикла к циклу переработки наблюдалось появление и усиление серого оттенка (Рисунок 1).

Такое явление может быть связано с изменением реологических свойств полимеров и композиций. На рисунке 2 представлена зависимость эффективной вязкости от количества ПП в ПЭ, при температуре испытаний 230°C .

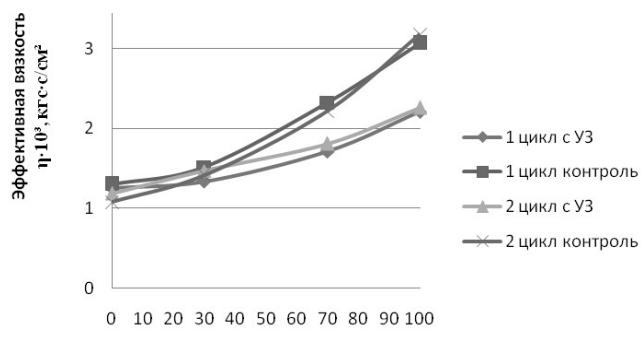


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости полимерной композиции от содержания ПП.

Увеличение содержания ПП в композициях приводит к увеличению эффективной вязкости. УЗ обработка расплавов смесей способствует уменьшению эффективной вязкости примерно на 30–40% по сравнению с контрольными образцами.

При сравнении значений эффективной вязкости композиций ПЭ:ПП в соотношении 30:70 соответственно можно наблюдать увеличение данного показателя при многократной переработке без УЗ воздействия. При увеличении содержания ПП в композиции наблюдается увеличение эффективной вязкости у контрольных образцов в два раза, а у образцов обработанных УЗ эффективная вязкость практически не изменяется. Изменения реологических свойств полимерных композиций могут быть связаны с несколькими процессами, которые реализуются в результате механохимических явлений. Так, например, изменение доли кристаллической фазы в полимерах, возникновение и протекание реакций процессов структурирования и деструкции полимеров в смеси.

В связи с этим на следующем этапе работы были проведены исследования плотности композиций различного соотношения ПЭ и ПП, а также изучение фазовых переходов и изменения структуры методом построения термомеханических кривых.

На рисунке 3 представлена зависимость плотности от состава полимерных композиций.

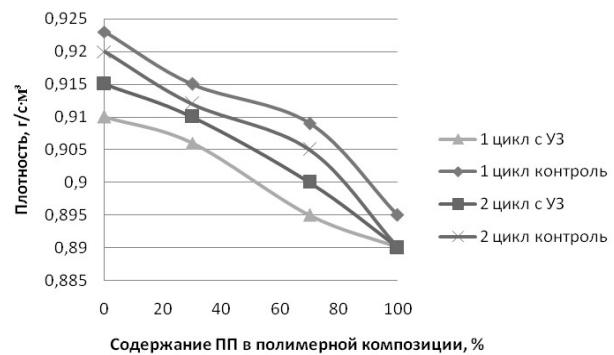


Рис. 3. Зависимость плотности от состава полимерных композиций.

Из полученных результатов установлено, что независимо от содержания ПП в ПЭ плотность композиций, обработанных УЗ, ниже, чем без обработки. Это может свидетельствовать об увеличении доли аморфной фазы в композициях, полученных при УЗ обработке, что подтверждается уменьшением теплоты плавления композиций, значения которых на 30% меньше, чем для контрольных образцов.

При исследовании физико-механических свойств композиций было установлено, что относительное удлинение при разрыве у контрольных образцов примерно в 1,5 раза меньше, чем у образцов обработанных УЗ. Разрушающее напряжение при разрыве примерно на 20% больше у композиций, обработанных УЗ (Рисунок 4 и 5).

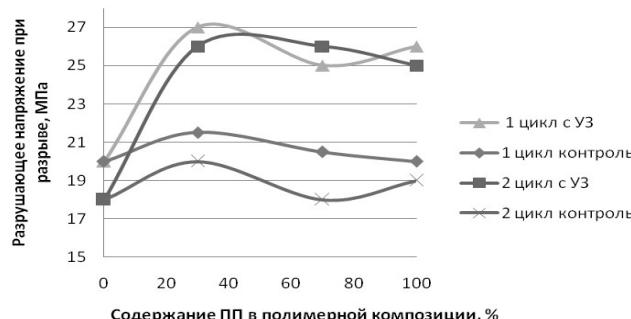


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от содержания ПП в композиции.

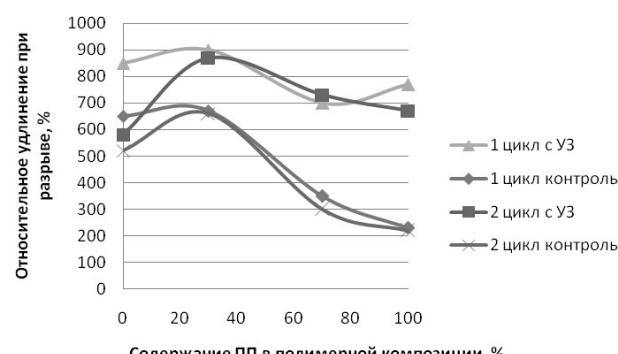


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания ПП в композиции.

Наблюдается увеличение прочности полимерных композиций при увеличении содержания ПП и соответственно увеличения относительного удлинения при разрыве при увеличении количества ПЭ в смеси.

Стол также отметить, что наилучшие деформационно-прочностные показатели соответствуют композициям содержащим 30% ПП.

Полученные значения разрушающего напряжения при разрыве и относительного удлинения подтверждаются проведенными исследованиями термомеханических кривых. На рисунках 6 и 7 представлены термомеханические кривые полимерных композиций 1 цикла переработки с содержанием 30% ПЭ.

На представленных рисунках видно, что композиции, не обработанные ультразвуковым воздействием, имеют два пика плавления на термомеханических кривых, что говорит о двухфазности системы и неоднородном распределении одной фазы в другой. Это в свою очередь приводит к снижению физико-механических показателей.

На термомеханической кривой полимерной композиции, полученной при ультразвуковом воздействии наблюдается только один пик плавления, что говорит об однофазности данной полимерной системы, т.е. равномерном распределении

одной полимерной фазы в другой. Этот эффект способствует повышению значений разрушающего напряжения при разрыве и относительного удлинения полимерных композиций.

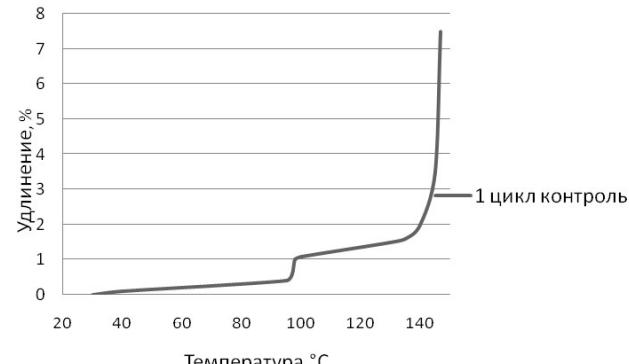


Рис. 6. Термомеханическая кривая полимерной композиции 1 цикла переработки без ультразвукового воздействия.

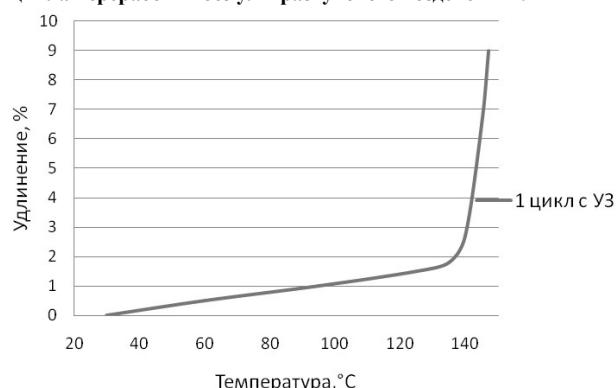


Рис. 7. Термомеханическая кривая полимерной композиции 1 цикла переработки с ультразвуковым воздействием.

Таким образом, можно сделать следующий вывод о том, что ультразвуковое воздействие расширяет технологический интервал совместимости полиолефиновых композиций и подавляет эффект возникновения локальных фазовых разделений, приводящих к возникновению внутренних нормальных напряжений при переработке двухкомпонентных смесей.

Также можно сказать о том, что воздействие УЗ колебаний на расплав полимерной смеси позволяет получить материалы с повышенными физико-механическими характеристиками за счет нескольких процессов: равномерного распределения дисперсной фазы в полимерной матрице и возможно образование продуктов сополимеризации, выступающих в роли компатibilизаторов.

Литература

- Суворова А.И. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых материалов // Учебное пособие. Екатеринбург. Изд-во УрГУ, 2008.
- Семенов Г.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов./ Г.В. Семенов, В.В. Ананьев, И.А. Кирш, Г.К. Хмелевский, М.И. Губанова. - М.: МГУПБ, 2006. - 133с.
- Ла Мантяя Р. Вторичная переработка полимеров/под редакцией Заикова Г.Е./ С.-Петербург: Профессия, 2007. - 487с.
- Кирш И.А. Влияние ультразвуковых колебаний на свойства вторичных полимерных материалов различной химической природы Кирш И.А. Помогова Д.А. Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов в рамках 16 международной конференции "Химия 2011". - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2011.
- Кирш И.А. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров Кирш И.А., Помогова Д.А. Пластические массы, 2012.- №1.

6. Кирш И. А. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата Кирш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. Пластические массы, 2012.-№10.-С.62-64.
7. Кирш И. А. Изучение свойств вторичных полимеров полипропилена и полиэтилентерефталата и их смеси. Кирш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. Packaging, 2012.-№2(31).
8. Kirsh I.A. Biodecomposed polymeric compositions on the basis of agriculture's waste. I.A.Kirsh, D.A.Pomogova, D.A.Sogrina.Characterization of polymers and composites. - Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 263-271
9. Kirsh I.A. Properties' research of secondary polymeric materials on the basis of polypropylene and polyethyleneterephthalat got under the influence of ultrasonic oscillations on polymeric melt. I.A. Kirsh, D.A. Pomogova, D.A.Sogrina. Characterization of polymers and composites. - Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 273-282
10. Kirsh I.A., D.A. Pomogova, and D.A. Sogrina. Some Aspects of Bio-Decomposed Polymers and Agriculture's Waste // Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application: 235
11. Kirsh I.A., D.A. Pomogova, and D.A. Sogrina Some Aspects of Secondary Polymeric Materials on the Basis of Polypropylene and Polyethyleneterephthalat. // Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing,Production and Application: 245
12. Кирш И.А Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке И.А Кирш, В.В Ананьев, Т.И. Чалых, Д.А. Помогова, Д.А. Согрина Пластические массы, 2014.-№11-12.
13. Кирш И.А Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров Кирш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д. , Помогова Д.А. Вестник КНТУ, 2015.- т.18, вып.17.
14. Kirsh I.A. Journal of Characterization and Development of Novel Materials (JCDNM) "Modification of Polymers and Mixtures of Incompatible Polymers by Exposure of Their Melts to Ultrasound" and authored by I.A. Kirsh, T.I. Chalykh and D.A. Pomogova Volume 8 Issue 1, 2016 Q1.
15. Кирш И.А. Исследование воздействия ультразвуковых колебаний на структуру и свойства смесей полиолефинов Д.А. Помогова, И.А. Кирш; Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. - М.: К64 РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.

УДК 564.42.01

Исследование сополимеризации дивинилбензола с четвертичным аллиловым мономером

Г. УСМАНОВА, М. АРИФЖАНОВА, М. АЮПОВА

Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Исследована реакция сополимеризации дивинилбензола и мономерной четвертичной фосфониевой соли. Выявлены основные кинетические закономерности и механизм сополимеризации. Показано, что результатом повышения термостабильности сополимера является, по-видимому, участие функционально-активных групп аллилового мономера в реакциях внутри- и межмолекулярного сшивания.

Ключевые слова: сополимер, мономер, дивинилбензол, термостойкость, потеря массы, структура.

The copolymerization of divinylbenzene and the monomeric quaternary phosphonium salt was studied. The main kinetic regularities and the mechanism of copolymerization are revealed. It is shown that the result of the increase in the thermostability of the copolymer is apparently the participation of the functional-active groups of the allyl monomer in the reactions of intra- and intermolecular cross-linking.

Keywords: copolymer, monomer, divinylbenzene, heat resistance, mass loss, structure.

Низкая скорость полимеризации аллиловых мономеров по радикальному механизму и невысокая молекулярная масса образующихся при этом полимерных продуктов являются причинами малого распространения этих мономеров в качестве исходного сырья для производства синтетических полимерных материалов [1]. В связи с этим особое внимание уделяют сополимеризации аллиловых соединений с различными сомономерами, т.к. введение звеньев аллильных мономеров в макромолекулы известных полимеров позволяет получить модифицированные полимерные материалы с заданными физико-механическими свойствами. Однако аллиловые мономеры, вследствие своего строения, также проявляют слабую тенденцию к сополимеризации, т.к. реакция передачи цепи на аллильные соединения обычно является "вырожденной" передачей. Отрыв аллильного водорода растущей полимерной цепью приводит к ее обрыву и образованию

на мономере нового радикала, который стабилизован вследствие резонанса с соседней двойной связью. Поэтому новый радикал с трудом присоединяет следующую молекулу мономера, образуя менее стабильный радикал.

Известны многочисленные сополимеры дивинилбензола (ДВБ) с мономерами того или иного типа, полученные в различных условиях. Но сведения о сополимеризации ДВБ с азот- и фосфорсодержащими производными аллиловых мономеров в доступной нам литературе отсутствуют.

Исследование сополимеризации ДВБ с мономерами аллилового ряда позволяет выявить некоторые закономерности реакции сополимеризации и получить сополимеры, обладающие комплексом ценных свойств. При введении аллилфосфониевых групп макромолекула – сополимера приобретает такие специфические свойства, как термостойкость, повышенную огнестойкость, антимикробность.