

2019
3-4

Пластмассы

ИЗДАЁТСЯ с 1931 года

Структура и свойства

- ◇ Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе.
Нгуен Ван Нган, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, В.М. Аристов 3
- ◇ Влияние сорбции компонентов эпоксидного связующего на свойства арамидных волокон.
К.С. Пахомов, Ю.В. Антипов, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Кульков 7
- ◇ Скейлинговый подход к описанию реокинетики образования полиметилметакрилата, сшитого полиуретана и их смеси, формирующейся *in situ*.
В.Ф. Шумский, Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, А.А. Бровко 11
- ◇ Физико-механические свойства композиций полидициклопентадиена с хлорорганическими наполнителями.
Та Куанг Кыонг, В.Г. Бондалетов 14

Синтез и технология

- ◇ Синтез и свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков.
Л.Н. Мачуленко, С.А. Донецкая, З.С. Клеменкова, М.И. Бузин 17
- ◇ Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 циклопропансодержащими соединениями.
К.Г. Гулиев, Н.Я. Ищенко, У.А. Хамедова, А.М. Алиева, А.М. Гулиев 19

Анализ и методы расчёта

- ◇ Исследование напряженного состояния и оценка остаточных напряжений в термдеформированном листовом поликарбонате.
А.В. Марков, Д.И. Дериволков, Д.С. Дуванов 21
- ◇ Практическое применение термического анализа при разработке и исследовании полимерных композиционных материалов.
Н.В. Антиюфеева, А.В. Славин, В.А. Большаков 25
- ◇ Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание. *А.С. Иваницкий, А.А. Кордо, Л.И. Бойко, О.В. Томчани* 28

Сырьё и вспомогательные материалы

- ◇ Гибридные нанокompозиты на основе полипропилена и клиноптиллолита.
Р.В. Курбанова, Н.Т. Кахраманов, А.М. Музафаров, Н.С. Косева, Ю.Н. Кахраманлы, Н.А. Чернявская, У.М. Мамедли 32
- ◇ Влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2.
М.П. Пасечник, А.А. Дорофеев 35

Применение

- ◇ Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии. *Д.И. Коган, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, Е.И. Голиков, Т.С. Уткина, Ю.А. Баторова* 39
- ◇ Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения. *Г.Ф. Железина, И.В. Тихонов, Т.Е. Черных, В.Г. Бова, С.И. Войнов* 43
- ◇ Новые полимерные электреты на основе реактопластов. *В.В. Марценюк, В.Н. Студенцов* 47
- ◇ Структура и воспламеняемость полимерных композиционных покрытий для наливных полов. *Н.И. Константинова, И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Шебеко, О.В. Кривошапкина, Н.В. Смирнов* 50

Переработка

- ◇ Оптимизация формования полимерного композиционного материала с улучшенным комплексом характеристик. *Н.Н. Родионов* 55

Обзоры

- ◇ Винильные MQ-смолы (обзор). *С.В. Виноградов, А.Н. Поливанов, Е.А. Чупрова* 59

Информация

- ◇ I Коршаковская Всероссийская конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». *О.А. Серенко, В.А. Васнев* 66

Памяти товарища

- ◇ Евгений Соломонович Арцис. 18.09.1937 – 28.02.2019 68

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

Обращаем Ваше внимание, что статья должна обязательно содержать краткую аннотацию на русском и английском языках, а также ключевые слова на русском и английском языках.

Список литературы должен быть оформлен согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5-2008 "Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления".

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: www.plastics-news.ru

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения)

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф. член-кор. РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнева

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.В. Путилин

М.С. Буренко

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 26.04.2019 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО Издательство «МакЦентр»

115191, г. Москва, Холодильный пер., д.3, корп. 1, стр. 3 +7 (495) 234-04-44 e-mail: info@macizdat.ru

Адрес для корреспонденции: 119530 Москва улица ген.Дорохова д.14

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

<http://www.plastics-news.ru/>

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Печать цифровая

Тираж 500 экз.

Заказ 415

www.macizdat.ru

Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе

Polysiloxane-containing epoxyurethane oligomers and coatings on their basis

НГУЕН ВАН НГАН, Н.В. КОСТРОМИНА, В.С. ОСИПЧИК,

Т.П. КРАВЧЕНКО, В.М. АРИСТОВ

NGUYEN VAN NGAN, N.V. KOSTROMINA, V.S. OSIPCHIK,

T.P. KRAVCHENKO, V.M. ARISTOV

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

nkostromina@muctr.ru

В работе изучено влияние кремнийорганического каучука на свойства эпоксиуретанового олигомера, отвержденного циклическим амином. Определены физико-механические характеристики связующих. Показано, что модификация эпоксиуретановой смолы кремнийорганическим каучуком приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих.

The influence of organosilicon rubber on the properties of an epoxy-urethane oligomer cured with a cyclic amine was studied. The physicochemical characteristics of binders are determined. It is shown that the modification of the epoxyurethane resin with organosilicon leads to an increase in the values of the physicochemical characteristics and the glass transition temperature of the binders.

Ключевые слова: эпоксиуретановый олигомер, кремнийорганический каучук, совместимость компонентов, физико-механические свойства.

Keywords: epoxyurethane oligomer, silicone rubber, compatibility of components, physical and mechanical properties.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-3-6

Введение

Среди полимерных материалов, применяемых в качестве связующих для клеев, компаундов, герметиков, одно из ведущих мест по праву принадлежит эпиксидным олигомерам. Большое практическое значение этих соединений и все возрастающая потребность промышленности в материалах на их основе обуславливают постоянный интерес к эпиксидным олигомерам [1–2]. Введение каучуков достаточно широко применяется для модификации эпиксидных связующих, особое внимание уделяется повышению прочности и эластичности эпиксидного связующего. В работах [3–4] продемонстрировано, что оптимальных результатов возможно добиться введением некоторых эластомеров в эпиксидные олигомеры.

При разработке многокомпонентных эпиксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Эластомер может ограниченно растворяться в эпиксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпиксидной матрицы. Совмещение компонентов связующего оказывает существенное влияние на весь комплекс свойств полимерных материалов. Эластомер добавляется в жесткую стеклообразную матрицу, как правило, в количестве 5–20 массовых частей (м.ч.) от общей массы эпиксидного олигомера [5]. Модификация эластомером повышает ударную прочность, удлинение при разрыве и работу разрушения, снижает хрупкость.

Цель работы – повышение качества и эффективности применения эластифицированных эпиксидных связующих для покрытий путем управления структурообразованием методами физико-химической и структурной модификации.

Экспериментальная часть

В работе использовали эпиксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), для модификации которого применяли трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат (ТИТФ) производства компании Bayer, диметилсилоксановый каучук СКТН-А, 3-триэтоксисилилпропиламин (АГМ-9). В качестве отвердителя применяли циклический амин – изофорондиамин производства компании Evonik Industries AG (Германия), в качестве растворителя – тетрагидрофуран (ТГФ).

Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU) осуществляли следующим образом. Готовили смеси ЭД-20 (100 м.ч.) с ТИТФ (3, 5, 7 м.ч.) в среде растворителя, которые нагревали при 60°C в течение 3 часов, затем вакуумировали при 60°C до полного удаления растворителя. Полученные смеси (EU) в зависимости от содержания ТИТФ обозначили следующим образом: EU3, EU5, EU7.

Таблица 1. Соотношение компонентов в марках модифицированной эпоксиуретановой смолы.

Марка смолы	Количество модификатора, м.ч.				Количество отвердителя
	ЭД-20	ТИТФ	АГМ-9	СКТН-А	
Е	100	-	-	-	27,5
Е-5Si	100	-	3	5	26
Е-10Si	100	-	3	10	26
Е-15Si	100	-	3	15	26
EU3	100	3	-	-	27,5
EU3-5Si	100	3	3	5	26
EU3-10Si	100	3	3	10	26
EU3-15Si	100	3	3	15	26
EU5	100	5	-	-	27,5
EU5-5Si	100	5	3	5	26
EU5-10Si	100	5	3	10	26
EU5-15Si	100	5	3	15	26
EU7	100	7	-	-	27,5
EU7-5Si	100	7	3	5	26
EU7-10Si	100	7	3	10	26
EU7-15Si	100	7	3	15	26

Модификацию фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А (EU-Si) осуществляли следующим образом. В фосфорсодержащую эпоксиуретановую смолу добавляли 3 м.ч. АГМ-9, перемешивали до однородного состояния, затем добавляли СКТН-А (5, 10, 15 м.ч.) и оловоорганический катализатор. Смесь перемешивали при 80°C в течение

30 минут, затем вакуумировали для удаления воздуха и этанола (продукт реакции).

Приготовление образцов. В приготовленные составы добавляли отвердитель изофорондиамин, перемешивали до однородного состояния и заливали в форму. Отверждение производили при 80°C в течение 4 ч. Соотношение компонентов в полученных составах на основе модифицированной эпоксиуретановой смолы представлено в таблице 1.

ИК-спектры мономеров и полимеров регистрировали инфракрасным спектрометром Nicolet-380. Для снятия термомеханических кривых использовали консистометр Хепплера. Ударную вязкость (ГОСТ 14235-69), адгезионную прочность (ГОСТ 14760-69), прочность при растяжении (ГОСТ 11262-80) определяли по стандартным методикам; величину остаточных напряжений в отвержденных образцах определяли методом «консольной балки». Гидрофобность покрытий на основе разработанных материалов количественно характеризовали краевым углом смачивания.

Обсуждение результатов

Взаимодействие между смолой ЭД-20 и функциональными модификаторами было изучено методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре ТИТФ наблюдаются следующие характерные пики: 1192 см⁻¹ и 925–946 см⁻¹ (P–O–Ph), 839 см⁻¹ (–P=S); пик 2270 см⁻¹, подтверждающий наличие изоцианатной группы (–NCO). В спектре ЭД-20 подтверждается наличие вторичной OH-группы при 3300–3500 см⁻¹.

Взаимодействие между изоцианатной группой в ТИТФ и вторичной OH-группой ЭД-20 было подтверждено исчезновением пика, характерного для группы –NCO и появлением пиков связи –NH, –CO и –CN, наблюдаемых при 3300–3500, 1734 и 1409 см⁻¹. Это подтверждает наличие уретановых групп в модифицированной ЭД-20. Также в эпоксиуретановых системах наблюдается пик 929–946 см⁻¹ (P–O–Ph) [6].

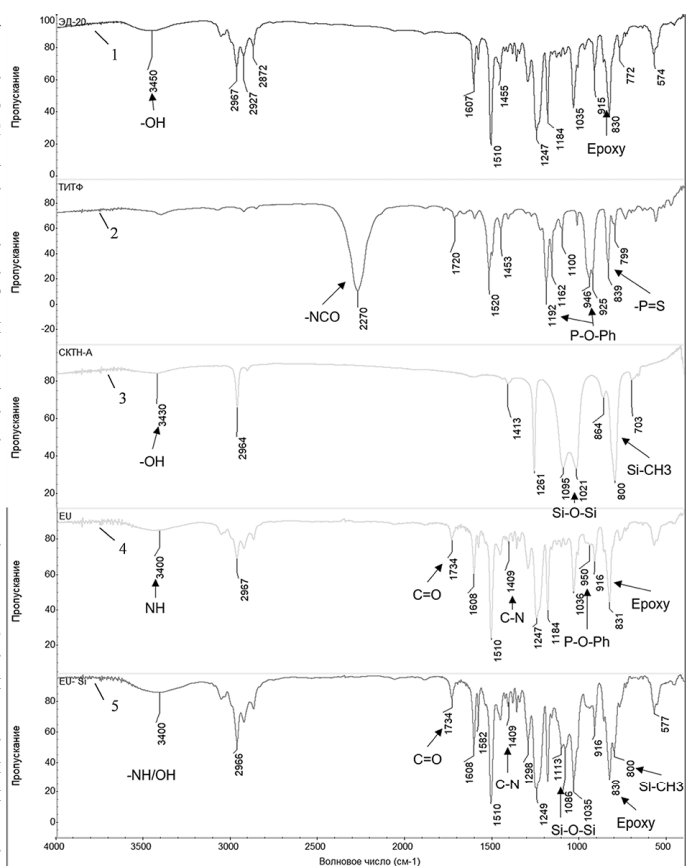


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых систем на основе ЭД-20: 1 – ЭД-20, 2 – ТИТФ, 3 – СКТН-А, 4 – EU, 5 – EU-Si.

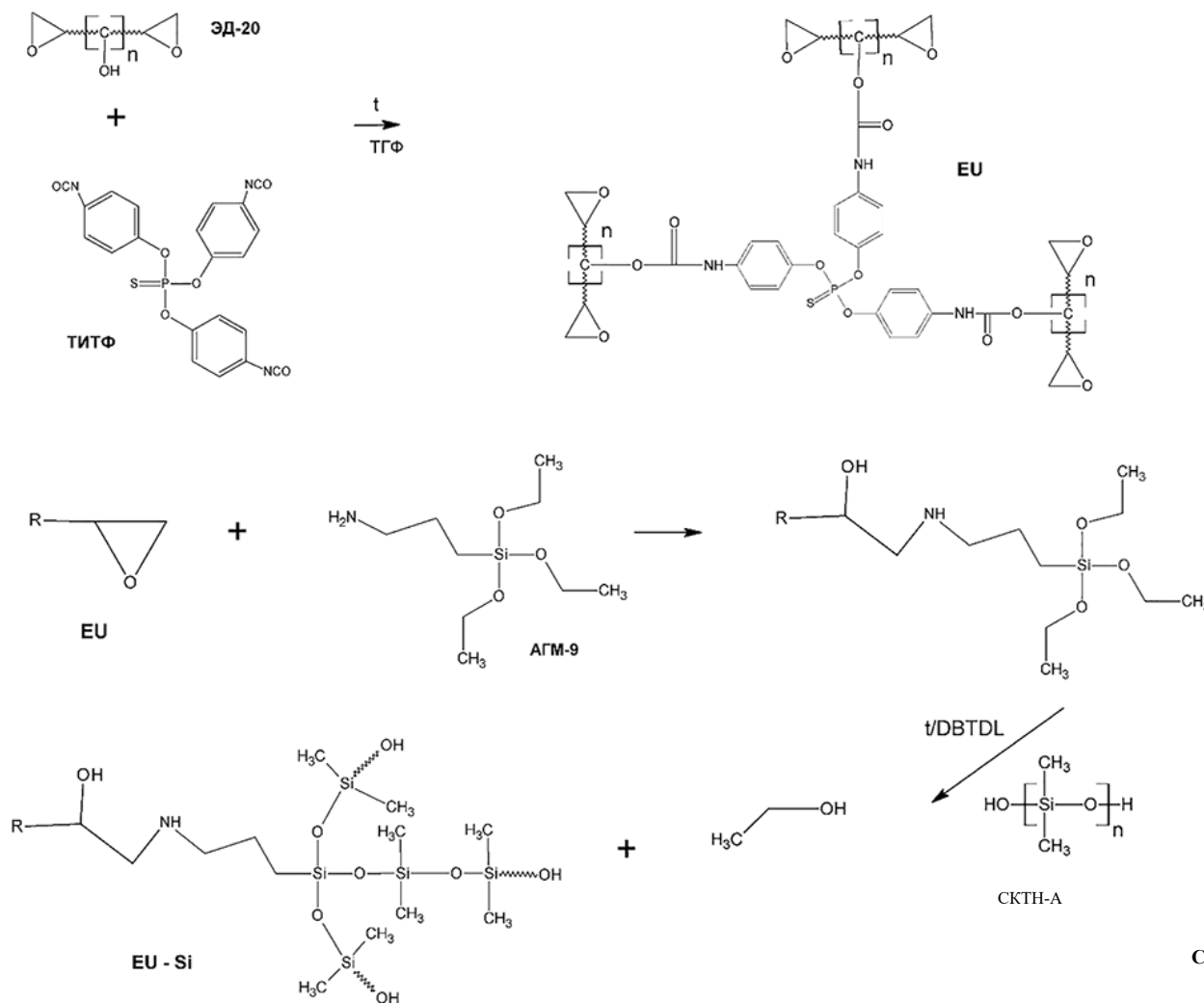


Схема 1.

Вторая стадия включает взаимодействие между эпоксиуретаном (EU), аминогруппой и этокси группой в АГМ-9 и гидроксильной группой в СКТН-А. Наблюдается снижение интенсивности пика, характерного для эпокси группы (913 см^{-1}), повышение интенсивности пиков гидроксильной группы в эпоксидной смоле (3400 см^{-1}) и первичной аминогруппы в АГМ-9 (1495 см^{-1}), а также снижение интенсивности пика $\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (2850 см^{-1}) и образование связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1133 см^{-1}). Другой характерный пик наблюдается при 800 см^{-1} , что представляет собой асимметричный пик качания $\text{Si}-\text{CH}_3$ (рис.1).

Таким образом, возможно взаимодействие между кремнийорганическими модификаторами и эпоксиуретановой смолой по схеме 1.

Результаты исследования влияния кремнийорганического каучука СКТН-А на адгезионную прочность ($\sigma_{\text{адг}}$) эпоксидных и эпоксиуретановых композиций представлены на рисунке 2.

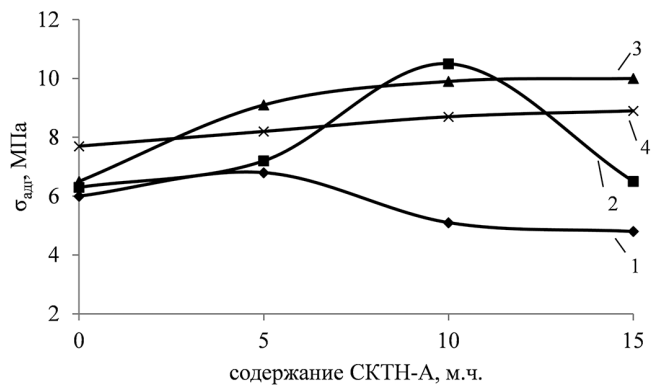


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – Е, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

При содержании СКТН-А в эпоксидной матрице более 5 м.ч. происходит уменьшение адгезионной прочности, что является результатом снижения совместимости между компонентами, при этом наблюдается миграция модификатора к поверхности композиции. В эпоксиуретановых системах при введении СКТН-А не наблюдалось расслоения композиций. При введении 15 м.ч. и 10 м.ч. СКНТ-А в эпоксиуретановые композиции (соответственно, в EU5 и EU3), адгезионная прочность возрастает на 50%. Таким образом, происходит взаимодействие между кремнийорганическим каучуком и уретановой группой связующего (EU), стабильность систем повышается.

Введение трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата (ТИТФ) в количестве до 7 м.ч. в эпоксидную смолу привело к повышению прочности при растяжении (σ_p), по-видимому, в результате образования эпоксиуретановых связей в EU-связующем (рис. 3).

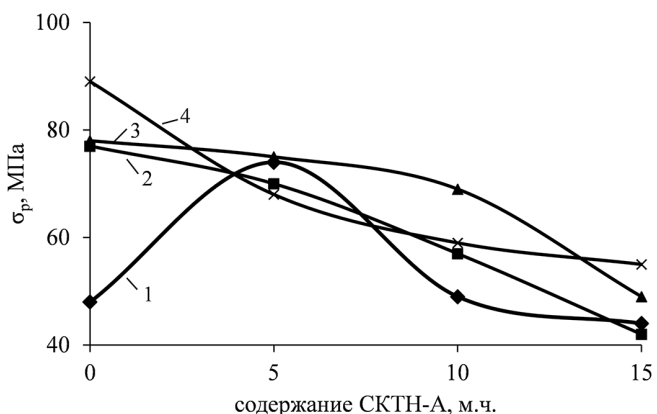


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – Е, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

При добавлении в эпоксиуретановые композиции кремнийорганического каучука СКТН-А (5, 10, 15 м.ч.) наблюдается уменьшение прочности при растяжении по сравнению с EU-связующим. Кремнийорганический каучук может оказывать пластифицирующее действие в эпоксиуретановых системах, снижая прочностные характеристики. Но отмечается также повышение прочности при растяжении в композициях E-5Si и EU-10Si, что объясняется хи-

мическим взаимодействием в системе и формированием дополнительной сетки химических связей.

Установлено, что ударная вязкость заметно возрастает при введении в эпоксидную матрицу трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата (ТИТФ) и кремнийорганического каучука СКТН-А (рис. 4).

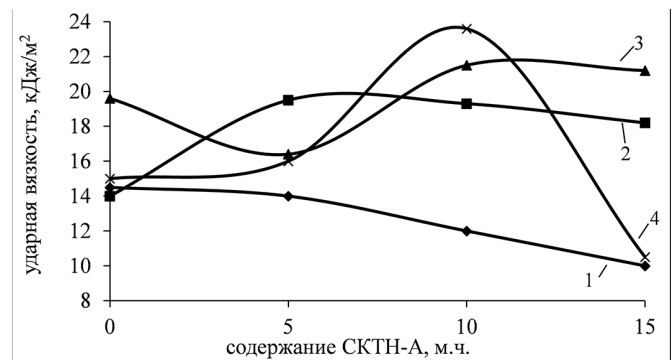


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – Е, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Тенденция влияния СКТН-А на свойства эпоксиуретановых связующих проявляется и в зависимости деформации полученных композиций от приложенной нагрузки (рис. 5).

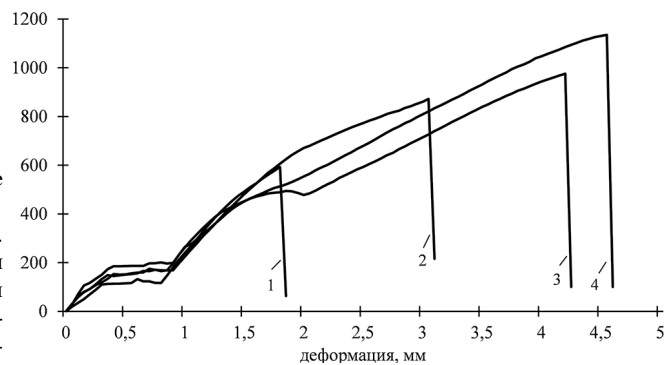


Рис. 5. Динамометрические кривые растяжения образцов на основе эпоксидных связующих: 1 – Е, 2 – EU3-10Si, 3 – EU5-10Si, 4 – EU7-10Si.

Введение ТИТФ и СКТН-А в ЭД-20 повышает удлинение в модифицированных системах в два раза. Эта тенденция объясняется как пластифицирующим эффектом, так и образованием гибкой сетки химических связей. Образцы с ТИТФ и СКТН-А обладают большим удлинением (по сравнению с немодифицированной ЭД-20), что позволяет достичь высоких значений нагрузки до разрушения образцов.

Данные, полученные термомеханическим методом, хорошо согласуются с физико-механическими исследованиями и данными, полученными динамометрическим анализом (рис. 6, 7).

На основе термомеханического анализа установлено, что системы с ТИТФ и СКТН-А имеют повышенные значения деформации (ϵ) по сравнению с немодифицированными системами на основе ЭД-20.

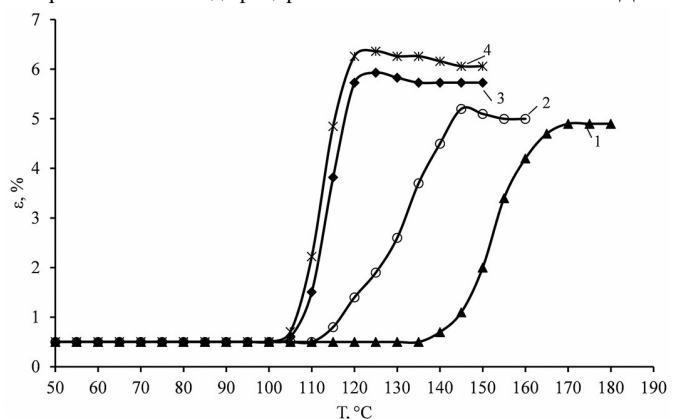


Рис. 6. Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих: 1 – Е, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Как видно из рисунка 6, введение ТИТФ (5–15 м.ч.) в немодифицированную эпоксидную смолу ЭД-20 (Е) снижает температуру

стеклования систем (T_g). Например, полученные значения T_g для эпоксиуретановых систем EU3, EU5 и EU7, соответственно 118, 106, 108°C, существенно ниже T_g немодифицированной эпоксидной системы (E), равной 143°C. Вероятно, гибкая уретановая связь создает более свободный объем для молекулярной релаксации и снижает T_g в эпоксиуретановых системах.

Введение СКТН-А в эпоксиуретановые связующие приводило к повышению значения T_g и деформации (рис. 7).

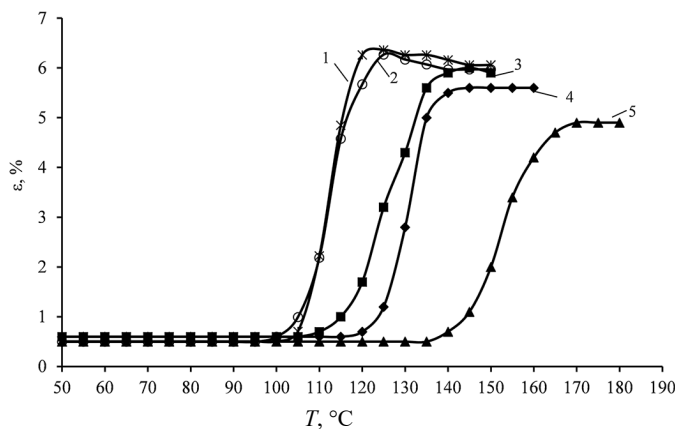


Рис. 7. Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих, модифицированных СКТН-А: 1 – EU5-15Si, 2 – EU5-5Si, 3 – EU5-15Si, 4 – EU5-10Si, 5 – E.

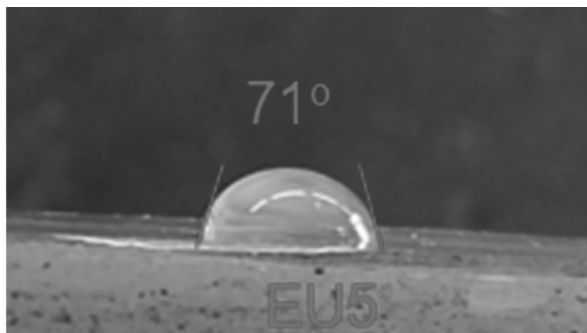
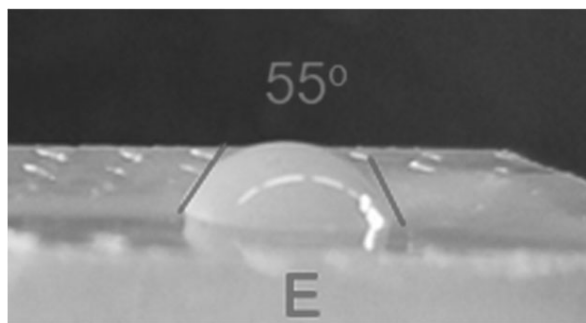


Рис. 8. Значения угла смачивания водой покрытий на основе ЭД-20: а) E, б) EU5, в) EU5-10Si.

Значения T_g , полученные для композиций EU5-5Si, EU5-10Si, EU5-15Si, равны соответственно 107, 122, 118°C, а для системы без СКТН-А (EU5) T_g составляет 106°C. Это результаты связаны со взаимодействием в системе эпоксиуретановая смола – кремнийорганический каучук. Плотность шивки для систем EU5, EU5-5Si, EU5-10Si, EU5-15Si, рассчитанная по данным термомеханических исследований, составляет соответственно $1,25 \cdot 10^{-3}$, $1,34 \cdot 10^{-3}$, $1,43 \cdot 10^{-3}$, $1,37 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Для оценки гидрофобности модифицированных эпоксиуретановых смол был измерен краевой угол смачивания водой покрытий на их основе, нанесенных на металлическую подложку. На рисунке 8 представлены результаты исследований.

Наблюдаются углы смачивания, равные 55°, 71° и 101°, для покрытий на основе E, EU и EU-Si соответственно. Можно заметить, что покрытие на основе EU-Si показало более выраженный гидрофобный характер по сравнению с EU и E.

Выводы

На основании анализа полученных результатов установлено, что модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих. Используемые в работе модификаторы различной природы открывают возможности для создания композиционных материалов с улучшенными и регулируемые физико-механическими характеристиками.

Показано, что разработанные эластифицированные эпоксиуретановые композиции можно использовать в качестве гидрофобных покрытий.

Литература

1. Kumar A., Balakrishnan T., Alagar M., Denchev Z., Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2006. – V. 55. – Issue 3. – P. 207–217.
2. Mainikova N. F., Nikulin S. S., Osipchik V. S., Kravchenko T. P., Kladovshchikova O. I., Hoang N. L., Kostromina N. V. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics // *International Polymer Science and Technology*. – 2015. – T. 42. – № 11. – С. 35–38.
3. Alagar T.V., Velan T, Kumar A. A., Mechanical properties of E-glass fiber reinforced siliconized epoxy composites // *Polymer Composites*. – 2000. – V. 21. – Issue 5. – P. 739–744.
4. Hua F.J., Hu C.P., Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin // *European Polymer Journal*. – 2000. – V. 36. – Issue 1. – P. 27–33.
5. Калинина Н. К., Костромина Н. В., Осипчик В. С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2007. – Т. 21. – № 5 (73). – С. 60–64.
6. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.

Влияние сорбции компонентов эпоксидного связующего на свойства арамидных волокон

Effect of sorption of epoxy binding components on aramide fiber properties

К.С. ПАХОМОВ, Ю.В. АНТИПОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ*, А.А. КУЛЬКОВ

K.S. PAHOMOV, Y.V. ANTIPOV, I.D. SIMONOV-EMELIANOV*, A.A. KULKOV

АО «ЦНИИСМ»

* МИРЭА – Российский технологический университет

pahomov_kirill_sp@mail.ru

В работе рассмотрено влияние жидкого эпоксидного связующего сложного состава и отдельных его компонентов на сорбцию и физико-механические характеристики отечественных арамидных волокон. Получены данные диффузионного массопереноса эпоксидного связующего и отдельных его компонентов в арамидные волокна разных марок. Установлено, что компоненты связующего после проникания в арамидные волокна могут изменять их макроструктуру, однако это практически не приводит к снижению их прочности (не более 5–10%).

The influence of an epoxy binder of complex composition and its individual components on the sorption and physicomachanical characteristics of domestic aramid fibers is considered. The data on diffusion mass transfer of epoxy binder and its individual components into aramid fiber of various grades are obtained. It has been established that the components of the binder, after penetrating into aramid fibers, can change their macrostructure, however, this practically does not lead to a decrease in their strength.

Ключевые слова: арамидные волокна, физико-механические характеристики, эпоксидное связующее, диффузия.

Keywords: aramid fibers, physical and mechanical characteristics, epoxy binder, diffusion.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-7-10

В органопластиках при пропитке волокон полимерным связующим сложного состава и формировании границы раздела фаз наблюдается процесс диффузии связующего и его отдельных компонентов в органические волокна, что может приводить к структурным изменениям волокон и, соответственно, их свойств [1]. При контакте полимерных волокон с низкомолекулярными олигомерами, жидкостями или парами при повышенных температурах пропитки и намотки их проникание в полимерную фазу армирующих волокон происходит в течение определенного времени [2], при этом на межфазной границе устанавливаются концентрационные профили, соответствующие растворимости связующего в волокне и, соответственно, макромолекул материала волокна в связующем [3]. Диффундирующие низкомолекулярные компоненты связующего, проникая как в объем полимера, так в межфибрилярное пространство волокна, могут химически взаимодействовать с полимером по различным функциональным группам или выступать в роли пластификатора. Это может привести к изменению химической структуры волокна или свободного объема полимера и, как следствие, комплекса физико-механических и теплофизических характеристик полимерного композиционного материала и изделия.

Такое поведение полимер-полимерных систем отличает их от систем с неорганическими минеральными волокнами и углеродным волокном (стеклянные, углеродные, базальтовые), в которых проходят процессы адсорбции и пропитки пористой структуры волокон, а диффузия наблюдается только при проникании компонентов в поры определенного размера.

Толщина слоя, на которую диффундирует связующее сложного состава, зависит от природы исходных компонентов связующего и волокна, их содержания, параметров растворимости и температурно-временных параметров технологического процесса [1].

Экспериментально-методическая часть

В ограниченно набухающих полимерных системах проникание диффузанта в образец сопровождается изменением не только его массы, но и размеров с перемещением границы раздела фаз. О кинетике сорбции в таких системах судят по изменению массы, объема набухающего образца или самого диффузанта во времени [4].

Кинетику процесса массопереноса (сорбции) исходных компонентов и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б в арамидные волокна исследовали при разных температурах во времени.

Связующее марки ЭФА-Б представляет собой смесь жидкой эпоксидной смолы марки УП-610, модифицированную эпоксидным олигомером диглицидиланилином (ЭА), с ароматическим аминным отвердителем Бензам-АБА.

В работе использовали арамидные нити длиной 200 мм, состоящие из 200 элементарных волокон диаметром 12–15 мкм, с линейной плотностью 60 текс, различных марок: Русар-С-600, Руслан-ВМ-600 и Русар-НТ.

Физико-механические характеристики отечественных арамидных волокон приведены ниже: разрушающая нагрузка нити при растяжении для Русар-С-600 составила 3650 МПа, Руслан-ВМ-600 – 3300 МПа и Русар-НТ – 3850 МПа [5].

Образцы арамидных нитей помещали в исходные жидкие компоненты связующего и эпоксидное связующее марки ЭФА-Б и определяли параметры сорбции при температурах 40, 60 и 70°C и разных временах выдержки весовым методом.

Кривые сорбции полимерного связующего ЭФА-Б и его отдельных компонентов арамидными волокнами при разных температурах во времени приведены на рисунках 1–3.

Как видно из рис. 1–3, скорость сорбции арамидными волокнами связующего и отдельных компонентов возрастает с повышением температуры и находится в интервале 0,0018–0,005 %/мин, в зависимости от времени достижения равновесного состояния.

В интервале температур 40–70°C арамидные волокна разных марок сорбируют от 0,25 до 0,4 масс.% жидких компонентов (в пересчете на вес пучка волокна длиной 10 см).

На рис. 4 показаны кривые сорбции эпоксидного связующего ЭФА-Б при 60°C для трех разных марок арамидных волокон.

Природа и структура арамидных волокон разных марок достаточно близки друг к другу, и в сорбции ими эпоксидного связующего ЭФА-Б наблюдается небольшое различие от 0,3 до 0,36 масс.%.

Органическое волокно представляет собой материал с фибриллярной структурой, не имеющий защитного покрытия, а замасливатель во время термообработки и вытяжки арамидного волокна удаляется с его поверхности. Наличие незащищенной поверхности ускоряет массоперенос и достижение равновесной концентрации диффузанта (c_p) в арамидном волокне.

Для образцов арамидных волокон процесс массопереноса можно рассматривать как одномерную фиковскую диффузию:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad (1)$$

где c – концентрация компонентов связующего в материале;
 D – коэффициент диффузии.

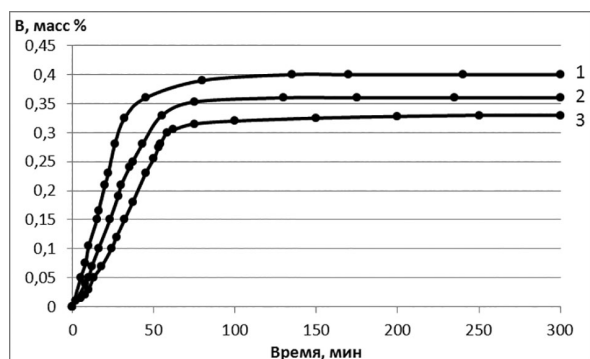
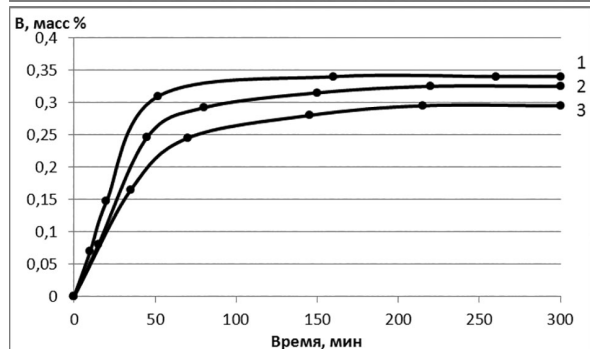
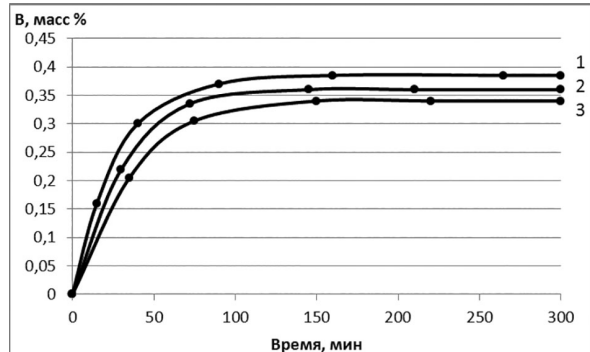
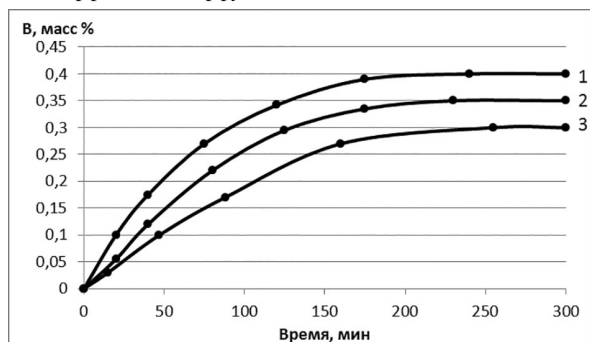


Рис. 1. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-С-600 эпоксидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°C (1), 60°C (2) и 40°C (3) во времени.

На начальном этапе сорбции зависимость средней концентрации компонентов от времени имеет вид:

$$\frac{c(t)}{c_p} = 2 \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = A_1 \sqrt{t}; \quad (2)$$

где $A_1 = 2L^{-1}\pi^{-0.5}D^{0.5}$.

L – толщина образца; D – коэффициент диффузии.

На втором этапе сорбции компонентов связующего арамидным волокном зависимость средней по объему концентрации компонентов и распределение их по сечению волокна $c(x, t)$ описываются выражениями:

$$\frac{c}{c_p} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right); \quad (3)$$

$$\frac{c(x, t)}{c_p} = 1 - \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2L}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right). \quad (4)$$

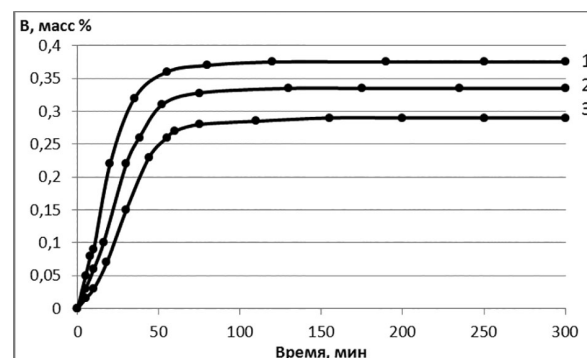
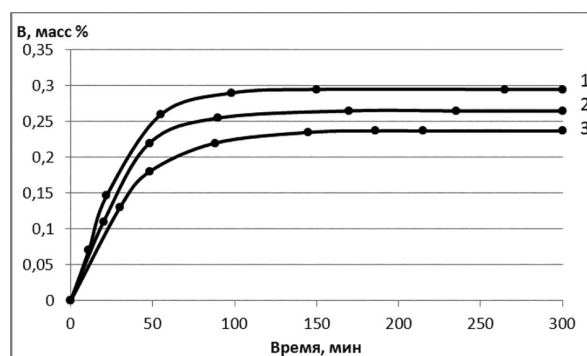
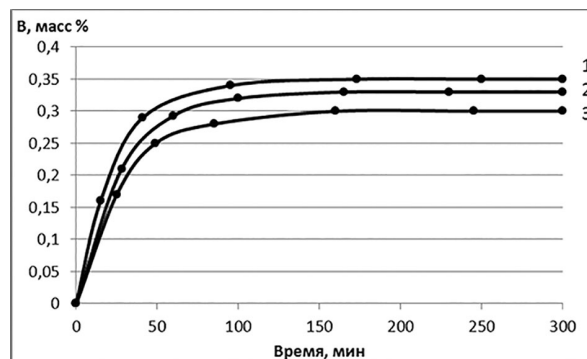
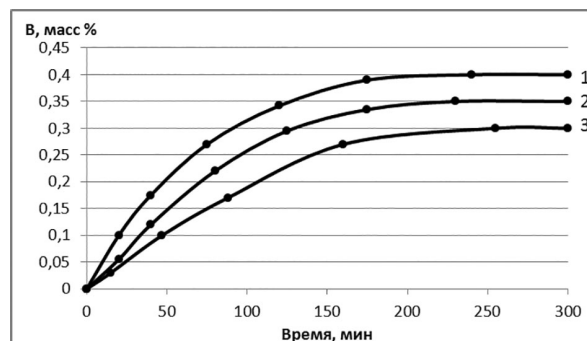


Рис. 2. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-ВМ-600 эпоксидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°C (1), 60°C (2) и 40°C (3) во времени.

Для арамидных волокон, имеющих цилиндрическое сечение, эффективную толщину рассчитывали как отношение объема волокна к площади его поверхности, через которую происходит диффузия.

На рисунке 5 представлены сорбционные кривые для арамидного волокна марки Русар-С-600 при разных температурах в координатах уравнения Фика.

Начальный участок кривой (рис. 5) – первая стадия сорбции, которая заключается только в диффузии, тогда как вторая стадия (участок кривой с большей скоростью) контролируется диффузией и релаксацией напряжений в полимере.

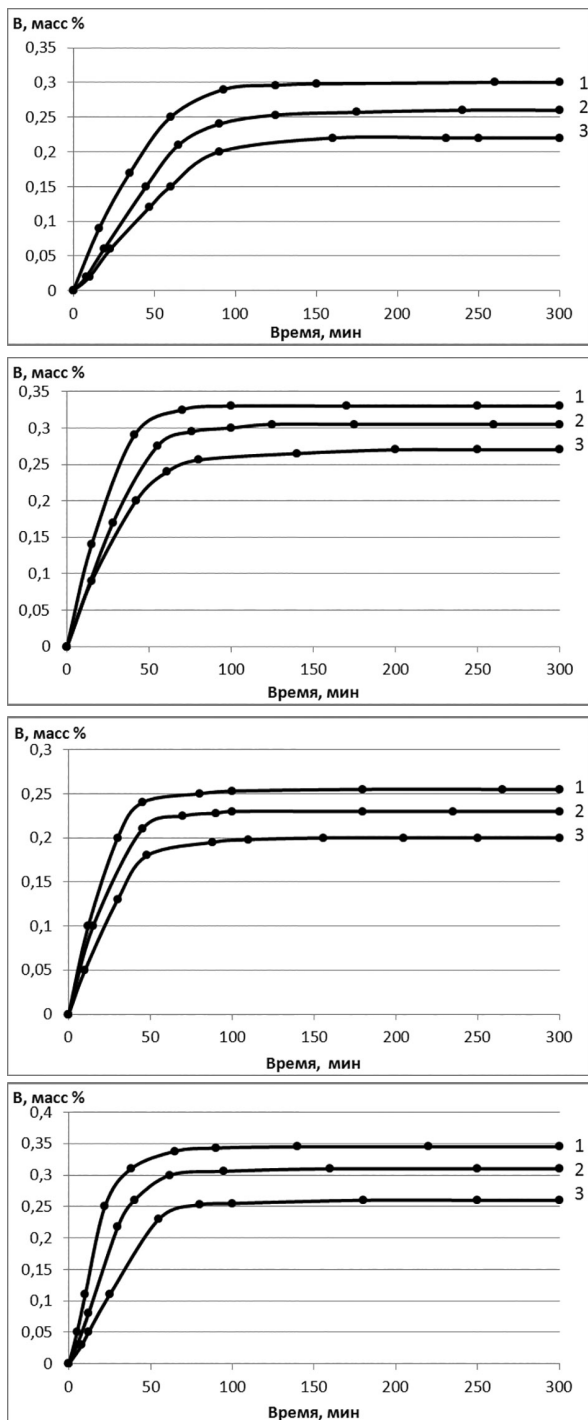


Рис. 3. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-НТ эпоксидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°C (1), 60°C (2) и 40°C (3) во времени.

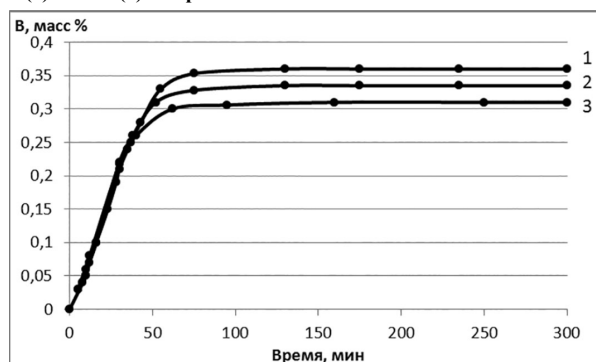


Рис. 4. Кинетика сорбции эпоксидного связующего ЭФА-Б при 60°C арамидными волокнами разных марок: 1 – Русар-С-600, 2 – Руслан-ВМ-600 и 3 – Русар-НТ.

а

б

в

г

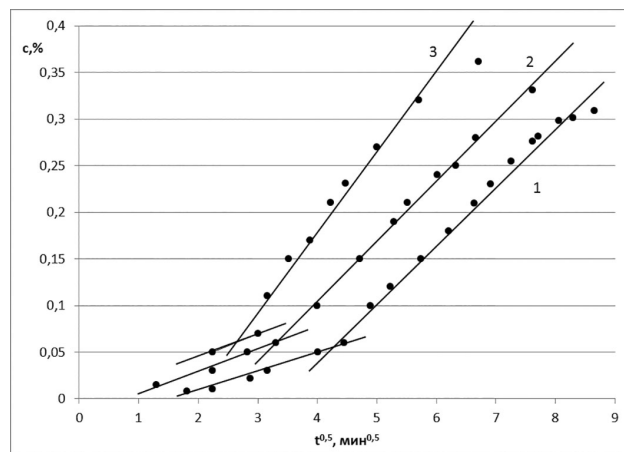


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции арамидным волокном марки Русар-С-600 эпоксидного связующего марки ЭФА-Б при разных температурах: 1 – 40°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C.

Начало кривой с ростом концентрации связано с сегментальной подвижностью, сорбат пластифицирует полимер, облегчая сегментальную подвижность и повышая скорость процесса релаксации напряжений.

С ростом начальной концентрации сорбции точка перегиба двухступенчатой кривой смещается в сторону малых времен. Величина смещения больше для аморфных полимеров, чем для частично кристаллических [6]. На второй стадии сорбции происходит смещение почти однородного распределения концентраций к равновесному состоянию.

В таблице 1 приведены обобщенные данные по сорбции арамидными волокнами связующего ЭФА-Б при различных температурах.

Таблица 1. Параметры сорбции эпоксидного связующего марки ЭФА-Б арамидными волокнами.

Характеристика	Температура, °C	Арамидные волокна марки		
		Русар-НТ	Русар-С-600	Руслан-ВМ-600
Коэффициент диффузии, 10^{-11} см ² /с	40	7,59	6,0	7,03
	60	5,61	4,36	4,89
	70	3,89	3,38	3,93

Очевидно, что количество проникающего в межфибрилярное пространство арамидного волокна связующего марки ЭФА-Б будет зависеть от его химической структуры и изменения скорости диффузии компонентов связующего при нарастании вязкости в процессе отверждения.

Проникание жидкого полимерного связующего в межфибрилярное пространство арамидного волокна должно сопровождаться раздвижкой фибрилл и их частичной дезориентацией, что может привести к снижению прочности.

В работе приведены данные по влиянию времени сорбции компонентов и связующего марки ЭФА-Б на разрывную нагрузку при растяжении (σ_r) арамидных волокон.

Для проведения испытаний были выбраны следующие характерные времена выдержки волокон в эпоксидном связующем или его компонентах:

- 5–10 с – время контакта волокна с жидкостью в пропиточной ванне (с пропиточным барабаном) при пропитке в процессе «мокрой» намотки;
- 24 часа – среднее время намотки крупногабаритных изделий;
- 168 часов (7 дней) – максимальное время до отверждения намотанного изделия;
- 720 часов (30 дней) – время полного цикла намотки крупногабаритных изделий.

В таблице 2 приведены обобщенные данные по разрушающей нагрузке арамидных волокон различных марок в зависимости от времени контакта с отдельными компонентами, входящими в состав эпоксидного связующего ЭФА-Б.

Таким образом, экспериментально установлено, что при выдержке арамидных волокон марок Русар-НТ, Русар-С-600 и Руслан ВМ-600 в течение 30 суток в эпоксидном связующем ЭФА-Б или его исходных компонентах практически не происходит снижения их прочности (не более ~5–10%).

Таблица 2. Разрушающая нагрузка различных марок арамидных волокон от времени контакта с отдельными жидкими компонентами связующего ЭФА-Б.

Время контакта	Разрушающая нагрузка (<i>H</i>) / коэффициент вариации (%)											
	УП-610			ЭА			Бензам-АБА			ЭФА-Б		
	Русар-НТ	Руслан-ВМ-600	Русар-С-600	Русар-НТ	Руслан-ВМ-600	Русар-С-600	Русар-НТ	Руслан-ВМ-600	Русар-С-600	Русар-НТ	Руслан-ВМ-600	Русар-С-600
исходное волокно	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8
5–10 с	175/ 4,6	142/ 2,8	164/ 3,0	175/ 2,8	140/ 1,8	165/ 0,9	169/ 2,4	139/ 2,2	159/ 2,5	170/ 3,9	141/ 3,8	163/ 2,9
60 мин	174/ 9,9	141/ 2,8	165/ 3,3	170/ 7,0	138/ 9,7	158/ 2,1	175/ 4,3	140/ 4,7	164/ 6,4	172/ 6,8	139/ 2,5	164/ 3,2
1 день	176/ 2,5	141/ 5,6	165/ 3,0	179/ 2,2	137/ 2,6	170/ 1,2	170/ 2,9	140/ 3,6	160/ 3,1	174/ 3,3	142/ 6,8	167/ 2,5
7 дней	174/ 1,4	139/ 2,9	163/ 1,8	177/ 2,8	135/ 3,3	165/ 2,1	170/ 2,9	137/ 2,9	161/ 1,6	170/ 2,9	139/ 3,5	164/ 2,3
30 дней	170/ 2,9	136/ 3,3	162/ 2,8	172/ 2,0	131/ 3,1	163/ 1,8	169/ 4,1	135/ 3,7	159/ 3,1	171/ 4,5	136/ 3,6	163/ 3,5

Заключение

Показано, что арамидные волокна отечественных марок Русар-НТ, Русар-С-600 и Руслан-ВМ-600 сорбируют до ~ 0,4 масс.% низкомолекулярных жидких компонентов и олигомерного эпоксидного связующего сложного состава марки ЭФА-Б. Вероятно, для арамидных волокон марки Русар-С-600 и Русар-НТ проникание компонентов связующего происходит в основном в межфибриллярные области и не затрагивает их молекулярную структуру.

Установлено, что арамидное волокно Русар-НТ по сравнению с Русар-С-600 и Руслан ВМ-600 сорбирует меньшее количество диффузанта и практически сохраняет исходную прочность после сорбции в течение 30 дней.

Литература

1. Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. изд. Профессия, 2009, с.164.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: «Химия», 1985, с. 154.
3. Пахомов К.С. Термостойкие полимерные композиционные материалы на основе арамидного волокна нового поколения и технологические особенности их получения. Дис. ...канд. техн. наук / «ЦНИИСМ», Хотьково – 2017 – С. 124–128.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: «Химия», 1979, с. 264.
5. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д., Кульков А.А., Горбачев А.В. Физико-механическая устойчивость арамидных волокон к воздействию высоких температур // Пластические массы. 2014. – № 1–2. – с. 22–26.
6. Богданова Ю.Г. Адгезия и её роль в обеспечении прочности полимерных композитов. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 2010, с. 20–60.

Скейлинговый подход к описанию реокинетики образования полиметилметакрилата, сшитого полиуретана и их смеси, формирующейся *in situ*

The scaling approach to the description of the rheokinetics of the formation of poly(methylmethacrylate), crosslinked polyurethane and its *in situ* forming blend

В.Ф. ШУМСКИЙ, Т.Д. ИГНАТОВА, Л.Ф. КОСЯНЧУК,
И.П. ГЕТМАНЧУК, О.И. АНТОНЕНКО, А.А. БРОВКО
V.F. SHUMSKY, T.D. IGNATOVA, L.F. KOSYACHUK,
I.P. GETMANCHUK, O.I. ANTONENKO, O.O. BROVKO

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
lkosyanchuk@ukr.net

Показано, что скейлинговый подход к интерпретации данных по реокинетики образования полиметилметакрилата, сшитого полиуретана и их смеси, образующейся *in situ*, дает возможность более полно характеризовать происходящие при этом процессы изменения фазового состояния системы, которые не могут быть выявлены традиционными способами описания экспериментальных реокинетических результатов.

The scaling approach was used to the interpretation of the rheokinetics of poly(methyl methacrylate) and crosslinked polyurethane formation as well as of its *in situ* forming blend. It was shown that such approach makes it possible to characterize more completely the processes of phase state change of the system that can not be detected by the traditional methods of describing the experimental rheokinetic results.

Ключевые слова: скейлинг, вязкость, гелеобразование, фазовое разделение, полимерные смеси.

Keywords: scaling, viscosity, gelation, phase separation, polymer blends.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-11-13

При создании полимерных композиционных материалов путем реакционного формирования большое значение для расчетов реальных технологических процессов имеет изучение изменения вязкостных характеристик таких систем в ходе химических реакций. Количественное описание изменения вязкости η со временем t при изотермическом режиме, как правило, основывается на простейшем экспоненциальном уравнении [1]:

$$\eta = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (1)$$

где η_0 – вязкость реакционной смеси в исходный момент времени, k_η – реокинетическая константа, характеризующая «вискозиметрическую» скорость реакции.

Однако, как отмечают многие авторы [2–4], использование такого способа описания экспериментальных данных не позволяет определять истинное время гелеобразования, которое формально отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$, поскольку формула (1) не предполагает существования такого предела.

Для описания изменения вязкости со временем с учетом гелеобразования используют концепцию скейлинга [2]. Этот подход приводит к следующему уравнению, которое, как предполагается, должно выполняться в непосредственной близости к гель-точке:

$$\eta = \eta_0 (1 - t/t^*)^{-b}, \quad (2)$$

где t^* – время гелеобразования, а b – «скейлинговый» коэффициент, который в соответствии с теорией [2] должен иметь универсальное значение, равное $0,7 \pm 0,07$.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что уравнение такого типа действительно пригодно для описания зависимости $\eta(t)$ даже в более широком диапазоне, чем вблизи гель-точки. Но скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению и не постоянен, а изменяется в широком диапазоне значений в зависимости от химической природы отверждаемых компонентов, температуры и других факторов [2–5]. Таковыми могут быть как процессы микрогелеобразования, которое происходит задолго до потери текучести, так и фазового разделения, особенно характерного для образующихся *in situ* смесей полимеров. Можно предположить, что применение концепции скейлинга к описанию

реокинетики формирования таких систем позволит дать более полную характеристику изменениям в физическом состоянии, проходящим одновременно с химическими реакциями.

Мы попытались применить скейлинговый подход к представлению экспериментальных данных, полученных при исследовании реокинетики образования *in situ* смеси полиметилметакрилат (ПММА)/полиуретан (ПУ).

Экспериментальная часть

Объектами исследования были смеси ПММА–ПУ состава 70:30 и 80:20 мас.% с ПУ-компонентой, синтезированной из макродиизоцианата на основе олигодиэтиленгликольадипината (ОДА) с молекулярной массой (ММ) 800 и 1500 и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2. В качестве сшивателя цепи использовали триметилолпропан в стехиометрическом количестве по отношению к макродиизоцианату. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомасляной кислоты), концентрация которого составляла 1×10^{-2} моль/л. Для наполнения смеси использовали аэросил с удельной поверхностью 300 м²/г, который предварительно выдерживали в течение 6 часов при температуре 700°C. Кроме того, исследовали смеси, в которые с целью компатибилизации вводили олигомерный азиоинициатор, молекулы которого состояли из фрагментов полиуретановой цепи и групп, способных инициировать радикальную полимеризацию MMA.

Реокинетические характеристики измеряли на вискозиметре ВПН-2 [6] при постоянном напряжении сдвига $\tau = 130$ Па. Отверждение при реокинетическом исследовании проводили до гель-точки. За гель-точку принималось время t^* , за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения 10^5 Па·с [7]. Истинное время гелеобразования t^* , определяемое из формального условия гелеобразования как время, при котором $\eta \rightarrow \infty$, также находили экстраполяцией к нулю временной зависимости отношения η_0/η (η_0 – исходная, а η – текущая вязкость реакционной системы) в области резкого роста вязкости, как это было предложено в работе [3]. Различие между этими способами оценки t^* не превышало 3%.

Результаты и их обсуждение

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов для смеси, целесообразно проанализировать реокинетические кривые для индивидуальных компонентов.

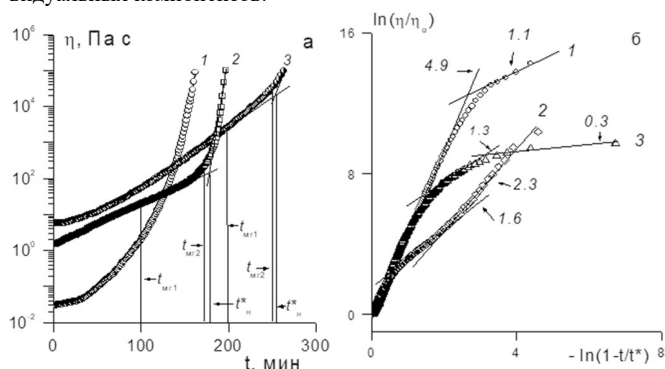


Рис. 1. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для ПММА (1), ПУ с ММ 800 (2) и 1500 (3).

На рис. 1а представлены традиционные реокинетические зависимости $\eta(t)$ для ПММА и двух ПУ с различной молекулярной массой олигоэфирного блока – 800 и 1500, а на рис. 1б – зависимости в скейлинговых координатах $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ для тех же полимеров.

Из рис. 1б следует, что на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ существует две (для ПММА) и три (для ПУ) области экспериментальных данных, которые во всем исследованном временном диапазоне можно удовлетворительно аппроксимировать двумя (тремя) линейными участками с постоянными значениями скейлингового коэффициента b , которые показаны на рисунке у прямых линий. Видно, что и в нашем случае скейлинговый коэффициент действительно не соответствует его теоретическому значению. Как было отмечено, такой вывод сделан и в работах [2–5]. Появление изломов на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ свидетельствует о начале структурных перестроек и изменении механизма течения в системе.

Согласно данным реологических измерений [1], природа гель-эффекта при радикальной полимеризации заключается в образовании сетки флуктуационных зацеплений по достижению некоторой критической длины растущей цепи и (или) концентрации образующегося полимера и соответствующем изменении релаксационных свойств системы (раствора). Т.е. это фактически релаксационный переход из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Можно предположить, что точка пересечения прямых для ПММА на рис. 1б как раз и соответствует времени достижения критической концентрации раствора ПММА в метилметакрилате, начиная с которой происходит формирование сетки переплетений клубков макромолекул и раствор переходит в высокоэластическое состояние.

В работе [1] приведен также подробный анализ реокинетики образования сетчатого ПУ. Изменение вязкости в процессе структурирования реакционноспособных олигомеров рассматривается как следствие гомогенного увеличения молекулярной массы цепей и образования разветвлений, что приводит, в конце концов, к одномоментному формированию сплошной трехмерной сетки. В этом случае вязкость системы в процессе реакции отверждения должна монотонно возрастать вплоть до гель-точки. Однако для ряда систем, например, для эпоксисодержащих и кремнийорганических олигомеров [8, 9], процесс отверждения сопровождается, кроме линейного увеличения молекулярной массы олигомера на первой стадии, микрофазовым разделением на последующих стадиях вследствие образования локальных гетерогенностей в объеме системы вплоть до формирования макрогеля в момент времени t^* .

Процесс микрогелеобразования в ПУ во время отверждения проявляется наличием изломов на зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ на рис. 1б. Видно, что для обоих ПУ на зависимости вязкости от времени, представленной в таких координатах, наблюдаются два излома. Время первого излома мы назовем временем начала образования частиц микрогеля в реакционной массе $t_{\text{МГ1}}$. В момент второго

излома, который соответствует времени $t_{\text{МГ2}}$, концентрация частиц микрогелей достигает критического значения, после чего начинается процесс формирования макрогеля. Времена $t_{\text{МГ1}}$ и $t_{\text{МГ2}}$ даны в табл. 1 и показаны на рис. 1а, где приведена зависимость вязкости от времени в традиционных координатах. Здесь же отмечено и время начала процесса образования макрогеля $t^*_{\text{Н}}$, а также время начала гелеобразования t^* , определенное экспериментально. Времена $t_{\text{МГ2}}$ и $t^*_{\text{Н}}$ практически совпадают, расхождение не превышает 3 %. Следовательно, скейлинговый подход к обработке реокинетических данных позволяет фиксировать происходящие в процессе отверждения ПУ изменения, которые не проявляются на обычной зависимости $\eta(t)$.

Таблица 1. Реокинетические характеристики ПММА и ПУ.

Система	$t_{\text{КК}}$, мин	$t_{\text{МГ1}}$, мин	$t_{\text{МГ2}}$, мин	$t^*_{\text{Н}}$, мин	t^* , мин
ПММА	154				164
ПУ-1500		198	253	249	264
ПУ-800		100	173	176	197

Как оказалось, этот вывод справедлив и по отношению к смесям полимеров. Известно, что в области аморфного фазового перехода как смесей расплавов полимеров [10], так и формирующейся двухкомпонентной полимерной системы [1, 11–13], зависимости вязкости от состава, времени, или степени превращения носят экстремальный характер: после некоторого возрастания вязкости наблюдается ее падение до минимума, а затем стремительное возрастание η вплоть до гель-точки. Авторы этих работ связывают появление минимума на реокинетических кривых с достижением предела растворимости одного полимера в другом, т.е. с началом процесса фазового разделения. Однако в силу ряда причин процесс фазового разделения не всегда проявляется наличием минимума на зависимости $\eta(t)$.

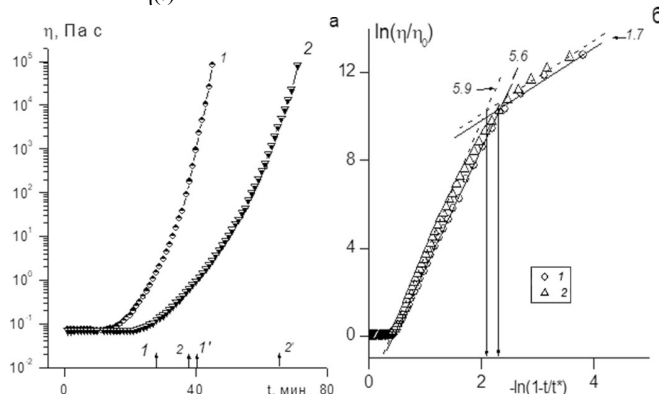


Рис. 2. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для смеси ПММА–ПУ состава 80:20 мас.%, содержащей 0,002 (1) и 0,008 моль/л азоинициатора (2).

На рис. 2а представлены реокинетические кривые формирования *in situ* смеси ПММА–ПУ на основе ОДА с ММ 800 состава 80:20 мас.%, содержащей разное количество азоинициатора. Из рисунка следует, что кривые $\eta(t)$ имеют типичный вид возрастания вязкости со временем, по которым нельзя судить о наличии процесса фазового разделения в системе. Однако ранее методом светорассеяния нами было показано [14], что в этих смесях в процессе формирования происходит фазовое разделение, что подтверждается также и микрофотографиями конечных продуктов, на которых четко зафиксированы гетерогенные структуры [14]. Времена начала фазового разделения, определенные методом светорассеяния для этих систем, указаны стрелками 1 и 2 в нижней части рис. 2а. Применение скейлингового подхода к интерпретации реокинетических данных для смесей, содержащих ОАИ (рис. 2б), показывает, что в координатах $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ можно выделить два прямолинейных участка с постоянными значениями скейлингового коэффициента b , который и для данных систем не равен теоретическому значению. Моменты изломов на кривых рис. 2б отмечены на рис. 2а стрелками 1' и 2', а также представлены в табл. 2. Видно, что наблюдается корреляция между временами начала фазового разделения, определенного методом светорассеяния, и моментами изломов на рис. 2б. Следовательно, можно полагать, что изломы на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/t^*)$ свидетельствуют о начале

процесса фазового разделения, определяемого реокинетическим методом, а расхождения во временах начала фазового разделения, определенного двумя методами, связаны с влиянием сдвигового поля на фазовое равновесие в реакционной полимеризующейся системе.

Таблица 2. Времена начала фазового разделения и гелеобразования для смеси ПММА–ПУ.

Состав смеси ПММА–ПУ	$t_{\text{фр}}$, мин (светорассеяние)	$t_{\text{изл}}$, мин (скейлинг)	t^* , мин
70:30	17	31	51
70:30 + А	—	70	87
80:20 + ОАИ (0,002)	25	40	45
80:20 + ОАИ (0,008)	38	64	71

На рис. 3а показаны реокинетические кривые для смеси ПММА–ПУ на основе ОДА с ММ 1500 состава 70:30 мас.% и смеси этого же состава с ПУ на основе ОДА с ММ 800, наполненной тремя мас.% аэросила. Они также имеют обычный вид зависимости $\eta(t)$, не предполагающий наличия фазового разделения. Однако результаты исследования ненаполненной смеси ПММА–ПУ методами светорассеяния и оптической микроскопии [15] показывают, что в процессе ее формирования происходит фазовое разделение, а морфология конечных продуктов реакции имеет явно выраженный гетерогенный характер.

На рис. 3а время начала фазового разделения, определенное методом светорассеяния, отмечено стрелкой 1. Обработка реокинетических данных для этой смеси в рамках скейлингового подхода (рис. 3б, кривая 1) приводит к результатам, аналогичным для смесей ПММА–ПУ, содержащих ОАИ: на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ также имеется два прямолинейных участка с наклонами, не равными теоретическому значению скейлингового коэффициента, а момент излома, который отмечен на рис. 3а стрелкой 1', коррелирует со временем начала фазового разделения. Таким образом, и в данном случае скейлинговый подход позволяет определять время начала фазового разделения в смесях, исходя из обычной реокинетической зависимости $\eta(t)$.

Для смеси ПММА–ПУ состава 70:30 мас.%, наполненной 3 мас.% аэросила, данные по исследованию процесса фазового разделения методом светорассеяния отсутствуют, однако на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ для этой системы (рис. 3б, кривая 2) имеется излом, который, по нашему мнению, так же как и для выше рассмотренных смесей, можно связать с началом фазового разделения (отмечен на рис. 3а стрелкой 2').

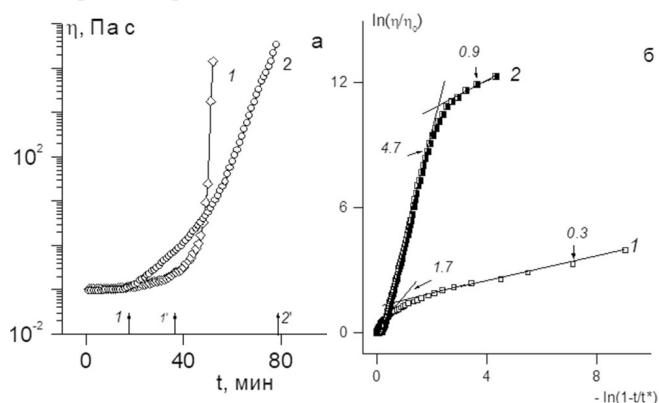


Рис. 3. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) для смеси ПММА–ПУ состава 70:30 мас.%, ненаполненной (1) и наполненной 3 мас. % аэросила (2).

Таким образом, из анализа приведенных данных следует, что применяя скейлинговый подход к интерпретации экспериментальных результатов по реокинетике формирования ПММА, сшитого ПУ и получаемых *in situ* их смесей, независимо от формы кривой $\eta(t)$, можно судить о проходящих в них процессах изменения фазового состояния. На наш взгляд такой подход является полезным, поскольку он расширяет возможности реокинетических исследований и позволяет более полно описывать процессы, проходящие в исследуемых системах.

Литература

- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
- Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб: Профессия, 2010. – 557 с.
- Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н. и др. Реокинетика отверждения и изменение свойств фенол-уретановой композиции. Сопоставление результатов, полученных различными методами. // Высокомолек. соед. – 2001. – Т. А43, № 8. – С. 1331–1339.
- Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Особенности отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 дициандиамидом. // Высокомолек. соед. – 2005. – Т. А47, № 9 – С. 1621–1627.
- Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения. // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С. 16–20.
- Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древал В.Е. и др. Связь автоускорения при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе со структурными изменениями полимеризующейся системы. // Высокомолек. соед. – 1982. – Т. А24, № 10. – С. 2220–2226.
- Richter E.B., Macosko C.W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic urethane network polymerization. // Polym. Eng. Sci. – 1980. – V. 20, №14 – P. 921–924.
- Куличихин С.Г., Астахов П.А., Чернов Ю.П. и др. Реокинетика структурирования эпоксикремнийорганического олигомера отвердителями различной функциональности. // Высокомолек. соед. – 1986. – Т. А28, № 10. – С. 2115–2122.
- Яценко Л.Н., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Тодосийчук Т.Т. Реологические закономерности процесса гелеобразования при отверждении эпоксиуретанового олигомера. // Укр.хим.журн. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 67–72.
- Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В. и др. Фазовое равновесие, структура и свойства смеси полистирол – бутадиев-стирольный сополимер в области расслаивания. // Высокомолек. соед. – 1985. – Т. А27, № 4. – С. 724–731.
- Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др. Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся *in situ* смеси полиметилметакрилат–полиуретан. // Докл. НАН Украины. – 2011. – №2. – С. 137–143.
- Kim H., Char K. Reological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends. // Korea-Australia Rheol. J. – 2000. – Vol. 12, № 1. – P. 77–81.
- Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. и др. Реокинетика формирования *in situ* наполненных аэросилом смесей полиметилметакрилат–полиуретан. // Полимерный журн. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 57–65.
- Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. и др. Реокинетика формирования *in situ* смеси полиметилметакрилат–полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции. // Высокомолек. соед. – 2015. – Т. Б57, № 5. – С. 346–355.
- Шумский В.Ф., Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф. и др. Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока полиуретана и соотношения компонентов на реокинетические характеристики и механические свойства смеси полиметилметакрилат /полиуретан. // Полимерный журн. – 2017. – Т. 39, № 1. – С. 24–31.

Физико-механические свойства композиций полидициклопентадиена с хлорорганическими наполнителями

Physico-mechanical properties of polydioclopentadiene compositions with chlororganic fillers

ТА КУАНГ КЫОНГ, В.Г. БОНДАЛЕТОВ

TA QUANG CUONG, V.G. BONDALETOV

Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
Engineering School of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
langtutimhoa32@yahoo.com

Рассмотрено влияние концентрации некоторых хлорорганических добавок на физико-механические свойства полидициклопентадиена (ПДЦПД). Исследованы свойства композиций с содержанием антипиренов в ПДЦПД в интервале от 0 до 15 % мас. Результаты показали, что антипирены по-разному влияют на физико-механические показатели полученных композиций, зависимости не имеют линейного характера. Существует оптимальный по совокупности характеристик интервал концентраций наполнителей (5–7%), вероятно связанный с их молекулярной массой и совместимостью с мономером.

The influence of the concentration of some organochlorine additives on the physico-mechanical properties of polydioclopentadiene (PDCPD) is considered. The properties of compositions with a content of flame retardants in PDCPD in the range from 0 to 15 % by weight were studied. The results showed that flame retardants have different effects on the physico-mechanical properties of the compositions obtained, the dependencies are not linear in nature. There is an optimal range of fillers concentration (5–7 %), probably related to their molecular weight and compatibility with the monomer.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, горючесть, хлорированные антипирены, физико-механические свойства, ударную вязкость, изгиб, растяжение.

Keywords: polydioclopentadiene, flammability, chlorinated flame-retardants, physical and mechanical properties, impact strength, bending, stretching.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-14-16

Введение

Дициклопентадиен (ДЦПД) – это побочный продукт пиролиза нефтяного сырья, образующийся при производстве этилена и пропилена [1]. До недавних пор ДЦПД не находил самостоятельного квалифицированного применения и являлся сырьем для получения производных адамантана, производных циклопентадиена, СКЭПТов и некоторых других продуктов. В связи с открытием и большим объемом исследований в области метатезисной полимеризации с раскрытием цикла ROMP дициклопентадиен стал ценным мономером. Из него можно получить полимерные продукты с хорошими физико-механическими характеристиками, устойчивостью к низким и высоким температурам [2]. Композиции на основе ПДЦПД нашли применение для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др. [3].

Однако использование ПДЦПД для массового потребителя в известной мере ограничено ввиду его высокой горючести (КИ = 19,7). Это затрудняет его применение во многих областях, где требуются материалы, обладающие высокой негорючестью и огнезащитными свойствами.

Основные системы, замедляющие горение, которые используются в настоящее время в полимерных композиционных материалах, состоят из галогенорганических соединений, соединений фосфора, азота, а также из целого ряда неорганических соединений [4]. В работе [5] были получены композиции на основе ПДЦПД с кислородным индексом, равным 26,2%, получаемые добавлением в ПДЦПД до 18% бромированного полистирола и 6% Sb_2O_3 . В другой работе [6] была получена композиция с 20–25% красного фосфора, 2–10% органического бромсодержащего соединения, 1–4% галогенированной смолы и 0,1–2% Sb_2O_3 . Полученные композиционные материалы обладают повышенной огнестойкостью без существенного ухудшения механических характеристик.

В работе [7] были получены безгалогенные огнестойкие полимерные композиционные материалы, состоящие из полидицикло-

пентадиена, модификатора, катализатора и антипирена на основе силанов, титанатов, цирконатов, фосфатов и алюминатов, высших жирных и ненасыщенных кислот и их солей, органических аммониевых солей, модифицированного гидроксида алюминия. Кислородный индекс полученных материалов составил от 22 до 26%.

В настоящей работе исследованы некоторые свойства композиций на основе ПДЦПД и ряда органических галогенсодержащих материалов: поливинилхлорид, хлорированный поливинилхлорид и хлорпарафин. Целью являлось определение максимальных концентраций антипиренов в композициях, обладающих наилучшими совокупными физико-механическими характеристиками. Основными проблемами, связанными с получением композиционных материалов на основе ПДЦПД, являются высокая скорость полимеризации, низкая вязкость исходной реакционной массы и высокая плотность галогенорганических соединений, используемых в качестве антипиренов. Исходя из вышесказанного, хлорированные соединения могут считаться подходящими антипиренами для ПДЦПД, так как имеют высокую активность и удовлетворительно растворяются в мономере.

Экспериментальная часть

Дициклопентадиен использовали чистоты 99,0% (Uniwis Co, КНР). Мономер подвергали дополнительной очистке кипячением с металлическим Na в течение 6 часов с последующей перегонкой в вакууме. Ингибитором окисления являлась смесь Ирганокс 1010 + Иргарфос 168 (1:1 мас.). Тетрагидрофуран использовали квалификации «о.с.ч.». Поливинилхлорид – марки ПВХ С СИ-70 (ОАО «Саянскхимпласт»). ХПВХ использовали товарный (Shanghai Zhongchang Resin Co., КНР) без дополнительной очистки. Хлорпарафин – использовали марку ХП-66Т. Катализатор Широка-Граббса на основе хлорида рутения получен согласно патенту [8].

Получение композиции ПДЦПД с ПВХ: к расчетному количеству ДЦПД добавляли 0,2% ингибитора окисления. Затем расчетное количество ПВХ (в интервале 0–15% мас.), растворенного в тетрагидрофуране, вносили в мономер и перемешивали с помощью

роторного диспергатора ИКА Т18 basic при скорости вращения 14 000 об/мин. Растворитель удаляли при температуре 60°C под вакуумом 110 мбар. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли 0,01% катализатора (от массы мономера) и заливали в прямоугольную металлическую форму при температуре 80°C, после чего выдерживали в течение 30 мин. Затем температуру повышали до 180°C и поддерживали в течение 60 мин., после чего охлаждали до температуры 20–25°C.

Композиции ПДЦПД с ХПВХ и хлорпарафином ХП-66Т были приготовлены по методикам, аналогичным вышеописанной.

Из полученных пластин с помощью фрезерального станка Roland EGX 350 (Япония) готовили стандартные образцы для испытания на ударную вязкость по Изоду, изгиб и растяжение. Измерения проводили с помощью универсальной испытательной машины UGT-A17000-M (Тайвань) и копра UGT-7045-NMN (Тайвань).

Результаты и их обсуждение

На основании полученных результатов были построены графики зависимостей физико-механических характеристик композиций от концентрации антипиренов в ПДЦПД.

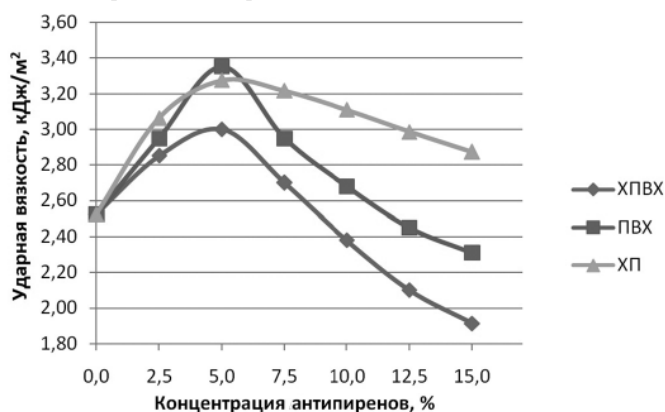


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости композиции от концентрации антипиренов.

Из графиков, приведенных на рисунке 1, следует, что для всех антипиренов при повышении концентрации от 0 до 5% ударная вязкость композиций увеличивается и достигает соответствующих максимальных значений: с ХПВХ до 3,0 кДж/м², с ПВХ С СИ-70 до 3,5 кДж/м², с ХП-66Т до 3,28 кДж/м² (на 18,6%, 32,4%, 29,6% выше исходного ПДЦПД соответственно).

При повышении концентрации антипиренов до 15% ударная вязкость всех композиций снижается, однако композиции с ХП-66Т во всем интервале все же имеют ударную вязкость выше, чем у исходного полимера, на 13,4%, то есть его использование предпочтительнее во всем исследуемом интервале концентраций. Это, вероятно, связано с относительно малыми размерами и подвижностью молекул ХП-66Т, имеющими возможность в определенных концентрационных пределах оптимально располагаться в межмолекулярном пространстве ПДЦПД.

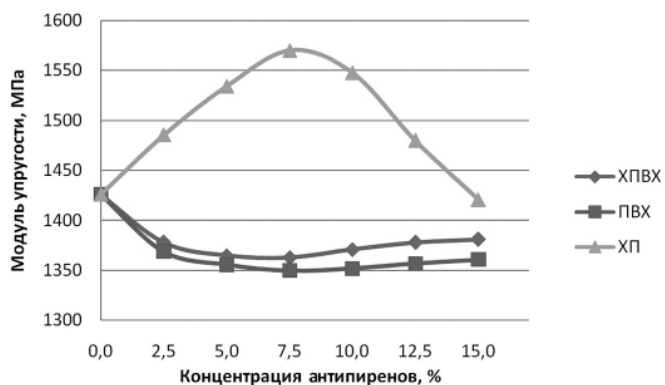


Рис. 2. Зависимость модуля упругости композиции при изгибе от концентрации антипиренов.

На рисунке 2 представлены результаты исследования зависимости модуля упругости композиций от концентрации добавок.

Из графиков, приведенных на рисунке 2, следует, что наличие высокомолекулярных ПВХ и ХПВХ в интервале концентраций от 0 до 15% приводит к снижению модуля упругости на 8–9%. В целом модуль упругости при изгибе мало зависит от содержания ПВХ и ХПВХ.

Композиции с хлорпарафином ХП-66Т отличаются от других тем, что повышается модуль упругости при изгибе при низких концентрациях наполнителя. Максимальное повышение модуля упругости на 10% достигается при 7,5% наполнителя. При дальнейшем повышении концентрации модуль упругости снижается до 1421 МПа.

На рисунке 3 приведены графики зависимости модуля упругости композиции при разрыве от концентрации антипиренов.

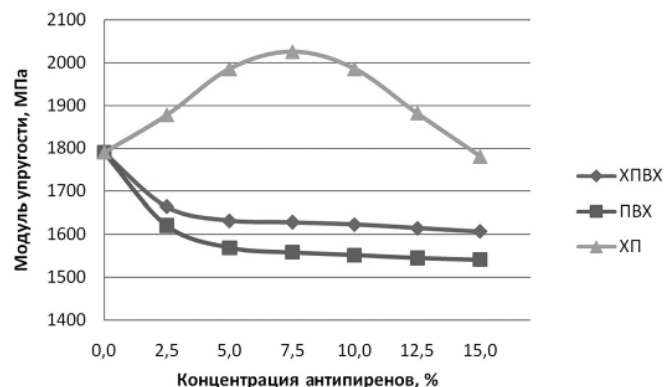


Рис. 3. Зависимость модуля упругости композиции при разрыве от концентрации антипиренов.

Очевидно, что графики подобны зависимостям для модуля упругости при изгибе. Наибольшее снижение величины модуля упругости наблюдается в интервале 0–2,5% ХПВХ и ПВХ в ПДЦПД, в дальнейшем незначительно снижаясь при увеличении концентрации наполнителя до 15%. Величина модуля упругости для композиций с ПВХ ниже, нежели с ХПВХ. Вероятно, это связано с большей степенью кристалличности ПВХ.

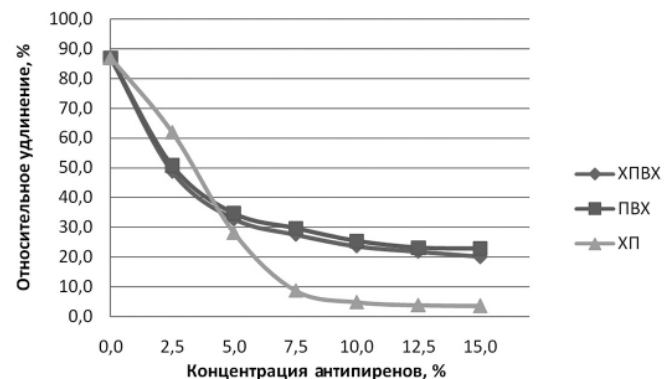


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации антипиренов.

Введение хлорпарафина до 7,5% позволяет повысить модуль упругости на 12% (до 2009 МПа) по сравнению с исходным ПДЦПД, дальнейшее повышение содержания ХП-66Т до 15% приводит к снижению величины модуля. Вероятно, повышение концентрации свыше оптимальной 7,5% приводит к формированию в матрице ПДЦПД областей ХП-66Т, снижающих достигнутую общую прочность композита.

На рисунке 4 показаны зависимости относительного удлинения при разрыве от концентрации антипиренов.

Следует отметить, что относительное удлинение при разрыве резко снижается в интервале концентраций наполнителей от 0 до 7,5% мас. При повышении концентрации антипиренов с 7,5% до 15%, степень наполнения мало влияет на относительное удлинение при разрыве.

Выводы

Полученные результаты исследований можно объяснить тем, что высокомолекулярные хлорпарафины являются плохо совместимыми как с исходным циклоалифатическим мономером, так и

с образующимся трехмерным полимером. Жесткие полимерные цепи ПВХ и ХПВХ затрудняют доступ довольно громоздкого мономера к каталитическому комплексу в реакциях роста цепи.

Низкомолекулярный хлорпарафин ХП-66Т обладает высокой подвижностью в процессе полимеризации, сравнимой с подвижностью мономера и растущей полимерной цепи ПДЦПД на стадиях роста цепи при малой конверсии мономера.

Таким образом, основное влияние хлорорганических наполнителей как потенциальных антипиренов на физико-механические характеристики композиций полидициклопентадиена оказывает молекулярная масса и степень кристалличности.

Литература

1. Варшавер Е.М., Козодой Л.В., Костюченко В.М., Долуханов Р.Ц. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза. // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 3. С. 7–9.
2. Metathesis Polymerization. *Advances in Polymer Science*, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, – New York. 2005. – 142 pp.
3. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении. Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22–24.
4. Lomakin S.M., Zaikov G.E. *Ecological Aspects of Flame Retardancy*, VSP International Science Publishers, Utrecht, The Netherlands. 1999. 170 pp.
5. Патент CN 102199252 A. Flame-retardant polydicyclopentadiene composition, and thermosetting material and preparation method thereof / Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang jian, Dong Huocheng; Заявл. 30.03.2011. Оpubл. 28.09.2011.
6. Патент CN 104327205 A. Composite flame-retardant agent, preparation method and flame-retardant poly-dicyclopentadiene material / Zhang Yuqing; Заявл. 09.07.2014. Оpubл. 04.02.2015.
7. Патент CN 101792505 A. Halogen-free flame-retardant dicyclopentadiene material and preparation method thereof / Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang jian, Dong Huocheng; Заявл. 13.01.2010. Оpubл. 04.08.2010.
8. Патент RU 2409420 C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С. и др. Заявл. 21.08.2009. Оpubл. 29.01.2011.

Синтез и свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков

Synthesys and properties of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs

Л.Н. МАЧУЛЕНКО, С.А. ДОНЕЦКАЯ, З.С. КЛЕМЕНКОВА, М.И. БУЗИН

L.N. MACHULENKO, S.A. DONETSKAYA, Z.S. KLEMENKOVA, M.I. BUZIN

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

machul@ineos.ac.ru

В настоящей статье представлены результаты исследований по получению аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков, отверждаемых без выделения низкомолекулярных веществ, и сшитых сополимеров на их основе.

The paper presents the results of investigations on the production of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs, curable without release of low molecular weight substances, and cross-linked copolymers based on them.

Ключевые слова: фенолфталеинсодержащие новولاки, аллилирование, отверждение, сшитые структуры.

Keywords: phenolphthalein-containing novolacs, allilation, curing, cross-linked structures.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-17-18

В последние годы получили развитие исследования в области синтеза сополимеров на основе фенолфталеинсодержащих новولاков, которые имеют достаточно высокие прочностные и термические показатели, а также способны проявлять электроактивные свойства подобно отвержденным аналогичным резолам, что делает их перспективными в качестве полимерных связующих для композиционных материалов теплозащитного и конструкционного назначения [1, 2].

Однако получение их традиционным способом с использованием уротропина в качестве отвердителя сопровождается выделением легколетучих токсичных низкомолекулярных веществ (формальдегида, аммиака и других), что ухудшает экологические условия производства, а также является причиной нежелательной повышенной пористости композиционных материалов на их основе. В связи с этим возникает необходимость решения данных проблем.

Задача настоящих исследований – получение модифицированных фенолфталеинсодержащих сополимеров новولاкачного типа, содержащих в своем составе группы с двойными связями (аллильные группы), которые способны при термическом отверждении (без отвердителя) вступать в реакции полиприсоединения без выделения низкомолекулярных веществ.

При получении аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков в качестве исходных олигомеров новولاкачного типа выбраны известные фенолфталеинсодержащие новولاки на основе смесей фенолфталеина (ФФ) и фенола [1, 2], а в качестве модифицирующего агента (источника функциональных групп с двойными связями) использован аллилбромид.

Исходные фенолфталеинсодержащие сополимерные новولاки получены по известной методике [1, 2] при взаимодействии смесей ФФ и фенола (при их весовых соотношениях от 2:98 до 40:60) с формальдегидом (при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0.7) при температуре 90–100°C в кислой среде. Их свойства приведены в таблице 1.

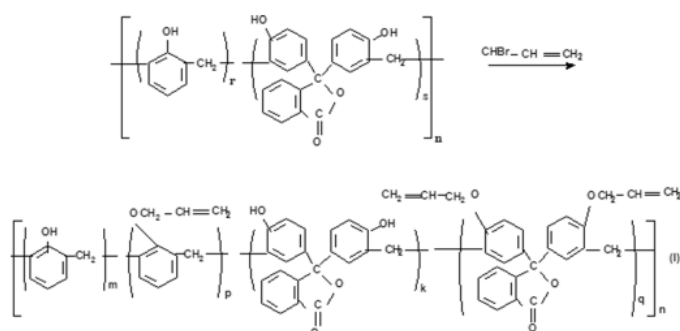
Процесс аллилирования синтезированных новولاков проводили по методике, описанной в [3–6]. Реакция с бромистым аллилом осуществлялась в растворе ацетона при кипении смеси при избытке аллилбромида в присутствии углекислого калия по схеме.

Таблица 1. Характеристики исходных фенолфталеинсодержащих новولاков.

№ новولاка	Содержание ФФ, %	Выход, %	T _{разм.} , °C	Время отверждения*	M _w **	Элементный состав, %	
						С	Н
1	2	85,9	75–79	1 мин 50 сек	2020	76,7	5,6
2	20	84,2	95–100	1 мин 55 сек	–	76,1	5,4
3	40	83,5	123–125	2 мин 05 сек	2060	76,5	5,4

* Отвердитель – фенольный резол СФ-3021 (весовое соотношение отвердителя и новولاка 1:1)

** M_w – Молекулярная масса (определена методом гель-проникающей хроматографии).



В результате получены с выходом 80–84% аллиловые эфиры фенолфталеинсодержащих сополимеров новولاкачного типа, представляющие собой плавкие растворимые в органических растворителях продукты. Их свойства представлены в таблице 2. Номер исходного новولاка в таблице 2 соответствует его нумерации в таблице 1.

Представленные в таблице данные степени аллилирования (46,6–55,1%) определены методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры представлены на рис. 1.

При сопоставлении ИК-спектров аллилового эфира и исходного новولاка (спектры 1 и 2 на рис. 1 соответственно) наблюдается увеличение частоты валентных колебаний ОН фенольных групп с 3377 до 3391 см⁻¹, уменьшение оптической плотности и появление полос, характерных для аллильной группы 3077, 3009, 996, 925 и 1648 см⁻¹, относящихся соответственно к СН- валентным колебаниям, внеплоскостным деформационным колебаниям СН и СН₂–, а также к валентным колебаниям С=С– в группе (СН=СН₂), что соответствует литературным данным [3, 6].

Степень аллилирования определена по изменению оптической плотности полосы валентных колебаний ОН групп (3377 см⁻¹) относительно полосы валентных колебаний СН₂-групп (2910 см⁻¹), как это показано в работе [6] на примере аллилового эфира фенольного новولاка.

При нагревании полученных аллиловых эфиров новولاков при температуре 200°C в течение 3 часов без отвердителя наблюдается образование неплавкого нерастворимого в органических растворителях сшитого продукта.

Таблица 2. Свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков.

Исходный новолак, №	Аллиловый эфир новолака, №	Выход, %	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	Элементный состав, %		Степень аллилирования, %
				С	Н	
1	4	80,5	96–98	63,1	5,4	46,6
2	5	84,3	96–98	61,5	6,5	45,0
3	6	84,0	98–100	74,2	5,7	55,1

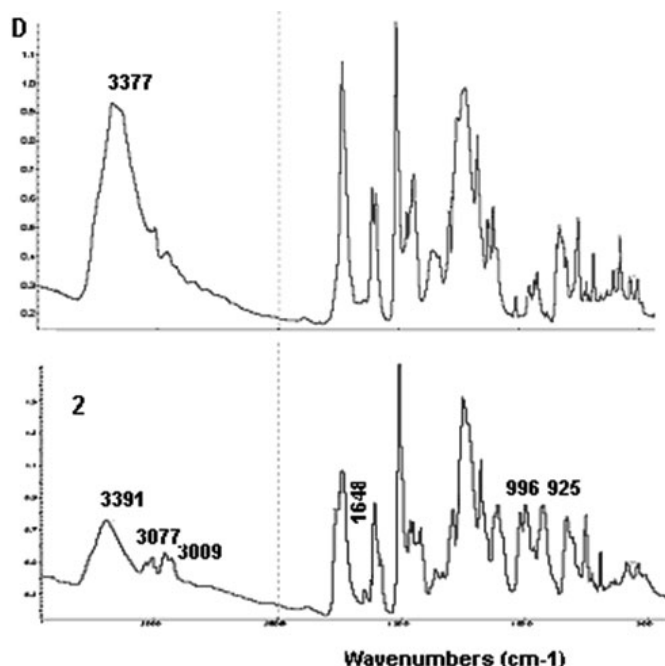


Рис. 1. ИК-спектры фенолфталеинсодержащего сополимерного новолака 3 (спектр 1) и аллилового эфира фенолфталеинсодержащего новолака 6 (спектр 2).

Как показано в работе [6], отверждение осуществляется по механизму полиприсоединения за счет взаимодействия аллильных групп с активными атомами водорода ароматических ядер в о- и п-положениях к гидроксильным группам и не сопровождается выделением токсичных низкомолекулярных веществ.

Сшитые сополимеры на основе аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих сополимеров имеют высокую степень сшивки (содержание низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне составляет 0,1–0,2%) и обладают высокой термостойкостью, которая определена методом динамического термогравиметрического анализа по температурам T_1 и T_2 , при которых образцы сшитых сополимеров теряют 10 и 20% массы при прогреве до 900°C, а также по коксовому остатку.

В таблице 3 приведены показатели термостойкости отвержденных аллиловых эфиров сополимерных фенолфталеинсодержащих новолаков. Номер аллилового эфира новолака в таблице 3 соответствует его номеру в таблице 2. В последней строке таблицы приведены для сравнения литературные данные для аналога (исходных фенолфталеинсодержащих сополимеров новолачного типа на основе смесей фенола и ФФ [1, 2]).

Таблица 3. Термические характеристики отвержденных аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков.

Исходный аллиловый эфир новолака, №	Сшитый сополимер, №	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, %
4	7	400	430	50
5	8	410	470	45
6	9	420	460	48
Аналог		340–420	440–470	56–58

Как видно из приведенных данных, полученные сшитые сополимеры имеют термические показатели T_1 и T_2 на уровне аналога. По коксовому числу они хотя и уступают показателям аналога, однако являются достаточно высокими и достигают 50%.

Таким образом, получены аллиловые эфиры фенолфталеинсодержащих сополимеров новолачного типа, способные отверждаться без выделения низкомолекулярных веществ с образованием сшитых сополимеров с высокими показателями термостойкости.

Экспериментальная часть

Получение аллилового эфира фенолфталеинсодержащего новолака на основе фенолфталеина и фенола при весовом соотношении 2:98 (аллиловый эфир 4 из табл. 2).

К раствору 8,5 г (0,08 моль) новолака на основе фенолфталеина и фенола при их весовом соотношении 2:98 в 15 мл ацетона добавляют 6,6 г углекислого калия. Реакционную массу нагревают до кипения и при перемешивании постепенно добавляют 8,3 мл (11,6 г – 0,09 моль) аллилбромид. После добавления всего количества аллилбромида реакционную массу нагревают при температуре кипения в течение 6 часов. Выход – 80,5%. $T_{\text{разм.}}$ – 96–98°C. Новолак растворим в хлороформе, хлористом метиле, толуоле. Содержание элементов, %: С – 80,3; Н – 6,0.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, MOM, Венгрия, при скорости нагревания 5°C/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч [7].

Литература

1. Пат. 2442797 РФ, МПК C08G / Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. - № 2010124886; заявл. 18.06.2010; опубл. 20.02.2012 (Бюл. № 5).
2. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18–21.
3. Л.Н.Мачуленко, С.А.Донецкая, З.С.Клеменкова, М.И.Бужин, Н.И.Швец, О.Б.Застрогина // Пласт. массы, 2016, № 9–10, С.18–21.
4. Сорокин М.Ф., Сокол И.Н. // Лакокрасочные материалы и продукты, 1966, №3, С. 3–6.
5. Мороз С.А., Горбачев С.Г., Чекина О.В.// Пласт. массы, 1987, № 8, С. 34–35.
6. Ташходжаева М.А., Сергеев В.А., Коршак В., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 1967, № 1, С.19–21.
7. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М.: Госхимиздат, 1963, С. 111.

Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 циклопропансодержащими соединениями

Modification of ED-20 epoxy resin by cyclopropane-containing compounds

К.Г. ГУЛИЕВ, Н.Я. ИЩЕНКО, У.А. ХАМЕДОВА, А.М. АЛИЕВА, А.М. ГУЛИЕВ

K.G. GULIYEV, N.I. ISHENKO, U.A. KHAMEDOVA, A.M. ALIYEVA, A.M. GULIYEV

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
ipoma@science.az

Рассмотрен процесс модификации эпоксидной смолы ЭД-20 синтезированными циклопропансодержащими соединениями. Показано, что введение их в состав композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 значительно улучшает физико-механические, теплофизические и термические показатели.

The modification process of ED-20 epoxy resin by synthesized cyclopropane-containing compounds has been considered. It has been shown that their introduction improves considerably physical-mechanical, heat-physical and thermal indices of the compositions based on the ED-20 epoxide resin.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, отверждение, тепло- и термостойкость.

Keywords: epoxide resin, modification, hardening, heat- and thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-19-20

На сегодняшний день эпоксидная смола (ЭД) относится к одному из востребованных классов полимерных материалов [1]. Материалы на основе эпоксидных смол обладают уникальным комплексом технологических и эксплуатационных свойств, что и обуславливает значительный интерес многих исследователей к ним. Путем введения в состав эпоксидных композиций различных соединений (модификаторов, наполнителей, пластификаторов) можно получить эпоксидные композиционные материалы с требуемыми характеристиками [2].

В настоящей работе исследованы циклопропансодержащие соединения в качестве модификаторов эпоксидной смолы ЭД-20. Исходные соединения синтезированы по методу, описанному в работе [3]:

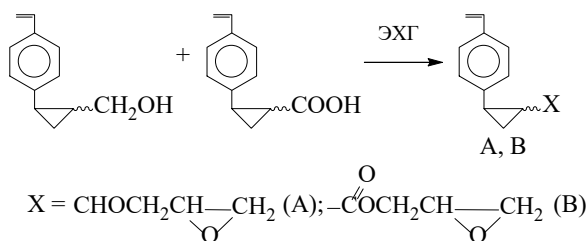


Табл. 1. Характеристики синтезированных циклопропансодержащих соединений.

Показатели	Соединение А	Соединение В
Выход, %	82	91
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	150–153/1 мм рт.ст.	160–162/1 мм рт.ст.
Удельный вес, d_4^{20}	1,04	1,12
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5220	1,5310
MR_D^*	67,07 67,45	67,09 67,36
Содержание С, %*	78,26 78,30	73,77 73,70
Содержание Н, %*	7,83 7,80	6,56 6,52

* числитель – вычислено; знаменатель – найдено

Соединения А и В представляют собой прозрачные жидкости, растворимые в бензоле, ацетоне и хлорированных углеводах, с характеристиками, представленными в таблице 1.

Синтезированные соединения, наряду с циклическими фрагментами, содержат также карбонильные группы. Полученные соединения хорошо совмещаются с эпоксидной смолой, существенно снижая ее вязкость.

Оптимальный состав и режим отверждения эпоксидной композиции найдены методами термического анализа, так как методы термического анализа широко применяются при разработке новых композиционных материалов, и существующая в настоящее время методическая база термического анализа позволяет, при незначительной затрате времени и исследуемого материала, исследовать процессы, протекающие при отверждении эпоксидных смол – это оптимизация температуры реакции, оптимальное соотношение компонентов и определение кинетических параметров отверждения [4, 5]. Отверждение проводили на дериватографе системы “Паулик-Паулик-Эрдеи” Q-1500D при скорости подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, навески образца 200 мг, чувствительности каналов ТГ – 200, ДТГ – $1\mu\text{V}$, ДТА – 250 mV; в качестве эталона применяли $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Испытания проведены в атмосфере воздуха. Как показали наши исследования, отверждение начинается при 60°C , экзопик отверждения проходит через 90°C , и при 120°C реакция отверждения полностью завершается. Количество модификатора (соед. А и В) варьировалось от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы, а в качестве отвердителя использован полиэтиленполиамин (ПЭПА). Оптимальное количество модификатора (А и В) составило 20 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы, при этом количестве модификатора при оптимальном режиме отверждения степень сшивки композиции составляет 98–99%. Физико-механические и термические характеристики композиционных материалов приведены в таблице 2. Термическая стойкость композиционных материалов оценивалась энергией активации термоокислительной деструкции в температурном интервале $250\text{--}350^\circ\text{C}$, вычисленной методом двойного логарифмирования по формуле [6]:

$$E_{\text{акт.}} = 2,303Rt_{\text{га}}$$

Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, составы I и II дают полимеры с примерно одинаковыми характеристиками, карбонильная группа в составе соединения В не оказывает существенного влияния на физико-механические характеристики и может вступать в реакцию отверждения при более высокой температуре, что нежелательно для данного состава.

Табл. 2. Некоторые характеристики эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной соединениями А и В.

Показатели	Смола+А Состав I	Смола+В Состав II	Эталон (ЭД-20+ПЭПА)
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	50	55	43
Относительное удлинение, %	14,5	12,8	2,1
Теплостойкость по Вика, °С	148	150	100
Температура полураспада, °С	335	340	295
Время полураспада	74,2	74,6	43,8
Энергия активации окислительной деструкции E, кДж/моль	235,4	240,2	210,51

Таким образом, прочностные характеристики и теплостойкость модифицированных смол превышают соответствующие показатели немодифицированной смолы. Это можно объяснить наличием в составе молекул используемых модификаторов различных циклических группировок. Разработанные модифицированные композиции могут найти широкое использование в электротехнической, радио- и приборостроительных отраслях промышленности в качестве герметиков.

Литература

1. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. // Композитный мир. 2006. № 4. С. 16–17.
2. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
3. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49Б. № 8. С. 1577–1581.
4. Тиумова Р.Г., Якушев Р.М. Оценка характеристических температур терморазложения полимеров методами термического анализа // Пластические массы. 2008. № 2. С.15–17.
5. Термический анализ для контроля качества, разработки и создания новых материалов и технологий // Пластические массы. 2009. № 7. С.3–8.

Исследование напряженного состояния и оценка остаточных напряжений в термдеформированном листовом поликарбонате

Stress state investigation and evaluation of residual stresses in thermoformed polycarbonate sheet

A.B. МАРКОВ, Д.И. ДЕРИВОЛКОВ**, Д.С. ДУВАНОВ**

A.V. MARKOV, D.I. DERIVOLKOV**, D.S. DUVANOV**

* Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

** ЗАО ВИНГС-М, г. Москва

markovan@bk.ru

Исследовано влияние условий термдеформирования и охлаждения образцов листового монолитного поликарбоната на уровень остаточных напряжений в них. Установлено, что, при использовании при рекомендованных для термдеформирования температурах, деформирование не является причиной возникновения остаточных напряжений, превышающих допустимый уровень. Основное влияние на остаточные напряжения оказывают условия охлаждения термдеформированного изделия.

Ключевые слова: листовый монолитный поликарбонат, растяжение, остаточные напряжения, трещиностойкость, термическая усадка, двойное лучепреломление.

The influence of thermoforming and cooling conditions on the residual stresses in monolithic polycarbonate sheet was studied. It was found that at the temperatures recommended for thermoforming of monolithic polycarbonate sheet deformation was not the cause of residual stresses exceeding the permissible level. The main cause of the residual stresses was the cooling conditions of the thermoformed material.

Keywords: monolithic polycarbonate, stretching, residual stresses, crack resistance, thermal shrinkage, birefringence.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-21-24

Среди полимерных материалов, используемых для остекления, наиболее перспективным является поликарбонат (ПК). В настоящее время ежегодный прирост производства ПК находится на уровне 10% [1, 2]. Однако наряду с прекрасным сочетанием свойств ПК имеет и недостатки. В процессе эксплуатации на объемных изделиях, изготовленных из ПК, даже без явного внешнего воздействия могут появиться участки с пониженной прозрачностью. С течением времени на их месте формируются трещины (так называемые трещины «серебра»), рост которых со временем приводит к потере прочности и разрушению изделия.

Механизм процессов растрескивания органических стекол из полиметилметакрилата (ПММА), используемого с 40-ых годов прошлого века, достаточно хорошо исследован [3, 4]. Было показано, что главной причиной появления трещин «серебра» в органических стеклах являются «внешние» механические и остаточные («внутренние») напряжения, которые возникают в них при формировании изделий и их эксплуатации [4–8]. Если задача устранения внешних напряжений является очевидной и понятной, то устранение остаточных напряжений, возникающих вследствие ориентационных явлений [9], является более серьезной проблемой, так как их природа более разнообразна. Процессы их возникновения многофакторны и нестабильны. Остаточные напряжения могут возникать при термформовании, неоднородном термическом расширении и усадке полимерного материала, при дополнительных технологических операциях: охлаждении, термообработке, сварке, склеивании, сушке, механической обработке и т.п. [5, 10]. Неразрушающий контроль уровня остаточных напряжений в термформованных изделиях является сложной задачей.

Существуют различные методики оценки уровня остаточных напряжений в органических стеклах, в том числе неразрушающие [4]. К последним могут быть отнесены оптико-поляризационные методы анализа напряженного состояния прозрачных полимерных изделий [11]. При этом уровень остаточных напряжений оценивается по величине двойного лучепреломления [12]. Однако помимо остаточных напряжений значительное влияние на эту характеристику оказывает молекулярная ориентация полимера, не связанная с остаточными напряжениями, кроме того, эта характеристика не пригодна для исследования реальных изделий со сложной напряженной структурой [9]. Исследование интерференционных изображений изделий в скрещенных поляроидах позволяет оценить напряженное состояние в целом [13], но эту методику можно считать количественной только для ПК лазерных дисков [14–17].

В ряде методик используются испытания, дозированно ускоренные механо-термическим воздействием [18, 19] или воздействием адсорбционно-активными средами (эффект Ребиндера) [5, 6, 20]. Такой подход нашел широкое применение как для полиакрилатных, так и для ПК оргстекол и изделий из них. Этот метод удобен, так как моделирует реальный процесс растрескивания, но в настоящее время он не используется для количественного анализа остаточных напряжений в ПК, так как требует знания предельно допустимого уровня напряжений. В случае ПК этот вопрос остается дискуссионным.

Экспериментальная часть

Объектом исследований являлся листовый светостабилизированный поликарбонат *Novattro* производства ООО «СафПласт», Казань (ТУ 2246-03-81057157-2008). Образцы были предоставлены Заказчиком и представляли собой пластины толщиной $3,0 \pm 0,1$ мм и шириной 30 ± 1 мм, вырезанные вдоль направления экструзии листа.

При проведении экспериментов по исследованию процесса термдеформирования листового монолитного поликарбоната был использован принцип моделирования технологии термформования объемных изделий – светопрозрачных крышек из листового поликарбоната для комплектации дымовых люков и других изделий пожарно-технического назначения, производимых ЗАО «ВИНГС-М», который включает в себя, следующие операции:

- сушку образцов при 110°C в течение 5 часов в термошкафу СНОЛ 3,5-И1М (точность регулирования температуры $\pm 1^\circ\text{C}$);
- фиксацию образцов в вертикальном положении в зажимах универсальной испытательной машины *AI-7000-LA5 (Instron)* фирма *GOTECH Testing Machines Inc.*, Тайвань, расположенных на расстоянии 100 мм;
- разогрев воздуха до заданных температур: $150\text{--}200^\circ\text{C}$, в закрытой конвекционной термокамере модель *GT-7001-H* (предел 260°C , точность $\pm 1^\circ\text{C}$) испытательной машины *AI-7000-LA5* в течение 5–10 мин и дополнительный прогрев образцов при заданной температуре в течение 10 мин;
- растяжение разогретых до заданных температур (термдеформирование) образцов до кратности, характерной для выбранного типа изделий – $\lambda = 1,5$ раза, со скоростью 50%/мин, с автоматической записью напряжений, времени и деформаций;
- отключение обогрева термокамеры, раскрытие термокамеры и охлаждение растянутых образцов, зафиксированных в зажимах (с автоматической записью напряжений и времени) воздушным

потоком щелевой насадки воздуходувки *Karl Leister* тип *LONGLIFE*, Швейцария (распределенный воздушный поток формировал с обеих сторон плоские холодные потоки, отделяющие образец от горячего воздуха в термокамере), в течение 5–6 мин до температуры 25°C в центре образца;

- изъятие охлажденных образцов из зажимов и их кондиционирование при нормальных условиях в течение не менее 24 часов.

С учетом величины кратности растяжения (λ), равной отношению длины рабочего участка деформированного образца (l) к начальной длине рабочего участка ($l_0 = 100$ мм) $\lambda = l/l_0$, истинное напряжение растяжения σ автоматически рассчитывалось как:

$$\sigma = \frac{P\lambda}{S_0} \quad (1)$$

где P – зафиксированное усилие (Н), S_0 – площадь поперечного сечения исходного образца (мм²).

Свободная термическая усадка $\varepsilon_{\text{ту}}$ при прогреве термдеформированных образцов в термошкафу СНОЛ 3,5-И1М проводилась в два этапа: при 110 °C 2 часа и при 155 °C еще 2 часа. Величина $\varepsilon_{\text{ту}}$ в процентах рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_{\text{ту}} = \frac{l_2 - l_1}{l_1} 100\% \quad (2)$$

где l_1 и l_2 – длины образца до и после прогрева, м.

Двойное лучепреломление Δn образцов определяли с использованием поляризационного микроскопа МИН-10 с поворотным компенсатором Берека по методике, описанной в [12], с измерением компенсирующих углов поворота компенсатора (α и β), позволяющих рассчитать фактор f , который пропорционален Δn :

$$f = D \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right)^e \quad (3)$$

где f – фактор двойного лучепреломления образца (нм), α и β – углы поворота компенсатора относительно нейтрального положения (град), d и e – константы прибора ($D = 3,085$ нм, $e = 1,985$). Величина двойного лучепреломления Δn испытуемого образца рассчитывается с учетом толщины:

$$\Delta n = \frac{f}{\delta} \quad (4)$$

где Δn – двойное лучепреломление, δ – толщина образца, нм.

Производитель аналогичных поликарбонатных оргстеклов EVONIK-RÖHM GmbH предлагает использовать для оценки качества монолитного листового ПК методику смачивания образцов тестовой смесью н-пропанола с толуолом 25%: при ее контакте с поверхностью листового монолитного поликарбоната в течение 3 мин растрескивания не должно наблюдаться [21]. В наших исследованиях при использовании этой методики для количественной оценки стойкости к растрескиванию термдеформированных образцов мы фиксировали время начала растрескивания. На внешнюю светостабилизированную поверхность центральной части исследуемого образца (на расстоянии не менее 5 мм от краев), освещенного под углом 45°, хлопчатобумажным тампоном наносилась указанная выше смесь н-пропанола (х.ч. ТУ 6-09-402-87) и толуола (х.ч. ТУ 2631-065-44493179-01). Фиксировалось время начала появления первых трещин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Причиной возникновения остаточных напряжений в термдеформированных изделиях является деформационное и термическое воздействие на листовые заготовки. То есть величины остаточных напряжений на различных участках изделия должны зависеть от условий их термдеформирования и охлаждения. На начальном этапе данных исследований было проанализировано напряженное состояние в деформируемых ПК образцах. На рис. 1 приведена полная диаграмма изменения напряжений, возникающих в ПК образцах при термдеформировании и охлаждении до 25°C. На диаграмме можно выделить 2 стадии нарастания напряжения:

- рост деформационного напряжения при термдеформировании при растяжении исходного;
- рост термического напряжения в изометрических условиях при охлаждении термдеформированного образца до 25°C.

Нужно понимать, что значения напряжений, зафиксированных при охлаждении в наших термдеформированных образцах, выше

остаточных напряжений, сохраняющихся в них после их освобождения из зажимов установки. Они могут снижаться вследствие упругого сокращения образцов. Однако в реальных изделиях, вследствие неравномерного охлаждения в краевых зонах, охлаждающихся в последнюю очередь, деформация может проходить при низких температурах. При этом указанное выше упругое сокращение материала в этих проблемных зонах может ограничиваться окружающими их остывшими участками изделия. То есть зафиксированные нами напряжения характеризуют остаточные напряжения в проблемных зонах термдеформированных изделий. Более подробно зависимости изменения напряжений на стадии термдеформирования образцов показаны на рис. 2.

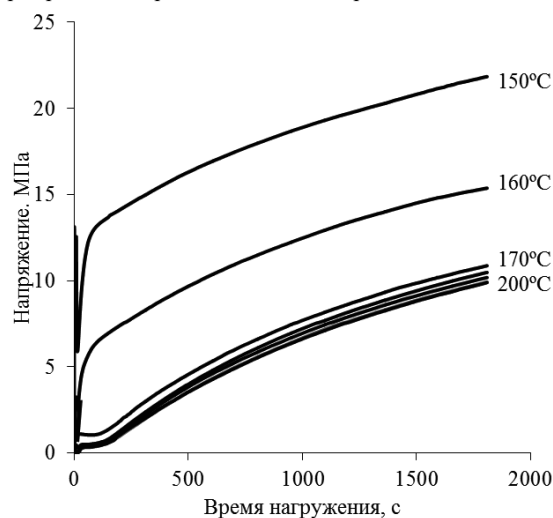


Рис. 1. Диаграммы (σ – τ) растяжения и охлаждения до 25°C образцов листового поликарбоната (числа у кривых – температуры растяжения).

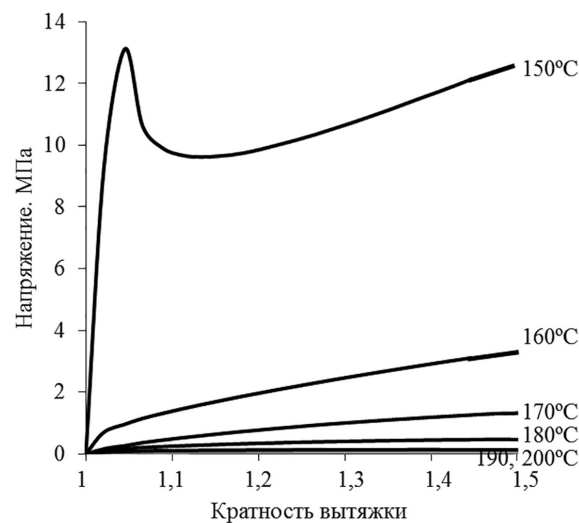


Рис. 2. Диаграммы (σ – λ) термдеформирования образцов листового поликарбоната (числа у кривых – температуры деформирования).

Образцы, деформирующиеся при 150°C гетерогенно (с образованием «шейки»), далее не испытывались, так как неоднородное термдеформирование приводит к появлению брака изделий из ПК. Результаты, представленные на рис. 2, были обработаны с использованием известной экспоненциальной зависимости напряжения от обратной температуры [9 с.21]:

$$\sigma = Ae^{\frac{U_{\text{деф}}}{RT}} \quad (5)$$

где σ – измеренное напряжение при $\lambda = 1,5$ (МПа);

$U_{\text{деф}}$ – температурный коэффициент («энергия активации») термдеформирования в кДж/(моль·К),

A – коэффициент, зависящий от скорости деформирования (МПа),

T – температура термдеформирования в градусах К,

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Ранее [22] было показано, что $U_{\text{д}}$ процесса термдеформирования полимеров количественно связана с энергией активации вяз-

кого течения их расплавов, которая была определена в работе [23] и составляет 110–126 кДж/моль. Эта величина близка к вычисленной нами величине $U_d \approx 120$ кДж/моль для термдеформирования ПК при температурах 170–200°C, что свидетельствует о близости молекулярного механизма вязкого течения и термдеформирования ПК при обычно рекомендуемых для термдеформирования монолитных ПК листов температурах [24, 25]. Это, в свою очередь, позволяет сделать предположение о минимальном проявлении ориентационных эффектов и соответственно низких остаточных напряжений в термдеформированных образцах и о малом вкладе в остаточные напряжения деформационной составляющей.

Для оценки соотношения вкладов деформационных и термических напряжений в остаточные напряжения термдеформированных образцов на рис. 3 приведены не только напряжения, возникающие при термдеформировании образцов ($\sigma_{\text{деф}}$) и после их охлаждения ($\sigma_{\text{охл}}$), но и разница между ними.

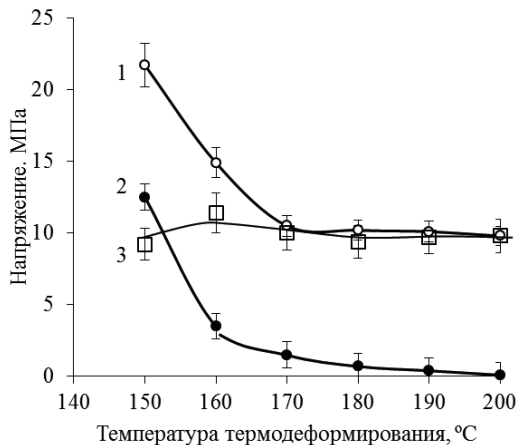


Рис. 3. Зависимости напряжений после охлаждения до 25°C (1) термдеформирования до $\lambda = 1,5$ (2) и их разницы (3) от температуры растяжения образцов листового поликарбоната.

Эта разница характеризует вклад в $\sigma_{\text{охл}}$ термического напряжения:

$$\sigma_{\text{охл}} = \sigma_{\text{деф}} + \sigma_{\text{терм}} \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{терм}}$ — термическое напряжение, возникающее при охлаждении образца, зафиксированного в зажимах, вследствие ограничения его сокращения ($\epsilon_{\text{терм}}$). Это напряжение можно оценить, используя коэффициент линейного термического расширения ПК:

$$\sigma_{\text{терм}} = E\epsilon_{\text{терм}} = E\alpha(T_2 - T_1) \quad (7)$$

где E — модуль упругости поликарбоната при температуре $T_2 = 25^\circ\text{C}$ (МПа), α — коэффициент линейного термического расширения ПК в стеклообразном состоянии ($\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5}$ 1/град). Отметим, что до достижения температуры стеклования ПК 150–155°C охлаждение растянутых образцов не должно сопровождаться появлением заметного напряжения $\sigma_{\text{терм}}$. Поэтому величина $\sigma_{\text{терм}}$ должна мало зависеть от температуры термдеформирования, что и наблюдается на рис. 3 (кривая 3). Но если подставить в формулу (7) T_1 , равную температуре стеклования ПК, расчетная величина $\sigma_{\text{терм}}$ составит приблизительно 14 МПа, что выше измеренных нами значений ($\sigma_{\text{охл}} - \sigma_{\text{деф}}$) = 10–11 МПа (рис. 3). Вероятно, это связано с некорректным использованием постоянных значений E и α . Однако постоянство $\sigma_{\text{терм}}$ подтверждает сделанное выше предположение о малом вкладе в остаточные напряжения деформационной составляющей. Означает ли это, что остаточные напряжения в изделиях, термоформованных при температурах 180–200°C равны 10–11 МПа? Можно только предположить, что их уровень не превышает этого значения.

Далее была проведена оценка уровня остаточных напряжений в термоформованных образцах различными методами, описанными в монографии [5]. Результаты этих исследований приведены на рис. 4.

Кривая 1 на рис. 4 описывает зависимость термической усадки, определенной при длительном нагревании термдеформированных образцов в свободном состоянии при температуре выше температуры стеклования ПК. Эти условия обеспечивают переход структуры полимера в равновесное (исходное) состояние за счет сокращения длины образцов. Движущей силой этого перехода яв-

ляется напряжение, которое в [5] рекомендуется рассчитывать по формуле, описывающей упругое деформирование:

$$\sigma_y = E \frac{\epsilon_y}{1 - \epsilon_y} \quad (8)$$

где ϵ_y — свободная термическая усадка (отн. единицы), E — модуль упругости ПК (МПа); σ_y — напряжение (МПа), необходимое для растяжения образца на $\epsilon = \epsilon_y / (1 - \epsilon_y)$ при нормальной температуре. Расчеты по формуле (8) дают значения напряжений σ_y , значительно превышающие величины максимальных напряжений на рис. 3. Это делает данную методику непригодной для оценки остаточных напряжений в ПК образцах.

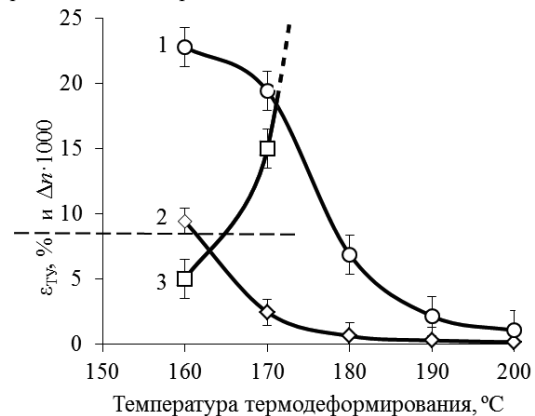


Рис. 4. Зависимости термических усадок ϵ_{ty} (1), двойного лучепреломления Δl (2) и времен начала растрескивания в контакте с тестовой смесью τ_p (3) образцов листового поликарбоната, растянутых до $\lambda = 1,5$ и охлажденных до 25°C от температуры растяжения.

Кривая 2 на рис. 4 описывает зависимость величины двойного преломления Δl термдеформированных образцов, освобожденных от зажимов, от температуры их термдеформирования. Предельное значение Δl поликарбоната составляет 0,106 [9]. Значения Δl термдеформированных образцов меньше в 10–50 раз. Означает ли это, что все исследованные термоформованные изделия можно считать слабо напряженными? Вероятно, это заключение некорректно. Однако можно утверждать, что ПК образцы, термоформованные при температурах 180–200°C, напряжены в минимальной степени.

Кривая 3 на рис. 4 описывает зависимость времени начала растрескивания, ускоренного контактом с тестовой адсорбционно-активной жидкостью (жидкой смесью н-пропанола и 25 мас.% толуола, в которой толуол является адсорбционно-активным агентом, а н-пропанол — разбавителем [21]), от температуры термдеформирования.

Количество трещин, растущих перпендикулярно направлению растяжения образца, больше при более низких температурах или, правильнее будет сказать, при больших напряжениях.

По нашему мнению, эта методика является наиболее адекватной, так как механизмы растрескивания одинаковы и при контакте с тестовой жидкостью, и без нее при эксплуатации изделий из ПК. Но для количественной оценки остаточных напряжений необходимо провести тарировку: определить времена начала ускоренного растрескивания при различных внешних напряжениях, приложенных в исходном ПК образцам. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 5. Для определения допустимого напряжения нужно установить, какому напряжению соответствует «допустимое» время начала растрескивания ПК 3 мин (180 с) [21]. По аналогии с уравнением Журкова для долговечности, полученная зависимость приведена на рис. 5 в полулогарифмических координатах: $\ln t = f(\sigma)$.

Эта зависимость может быть описана экспоненциальным уравнением, аналогичным уравнению Журкова, так как долговечность полимеров связана со временем начала растрескивания, являющимся одной из начальных стадий разрушения полимера:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_{\text{тд}} - \vartheta \sigma}{RN}} \quad (9)$$

где τ_p — измеренное время начала растрескивания поликарбоната (с); $U_{\text{тд}}$ — энергия активации разрушения, связанная с прочностью

химических связей поликарбоната, равная 150–160 кДж/(моль·К), при больших температурах может возрастать до 230 кДж/(моль·К) [26, 27 с.168]; σ – приложенное напряжение в Па, T – температура в градусах К, τ_0 – постоянная, связанная с частотой колебаний атомов молекул в тепловом движении, $\tau_0 \approx 10^{-12}$ – 10^{-14} с, θ – активационный объем разрушения в м³ – структурно-чувствительный параметр с размерностью объема; R – универсальная газовая постоянная.

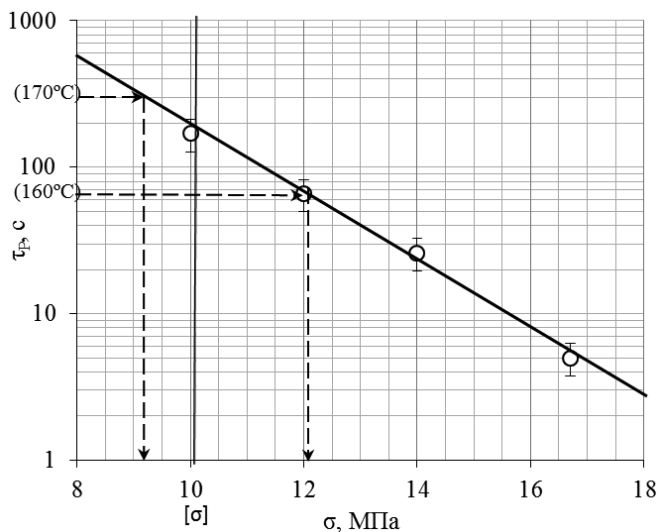


Рис. 5. Зависимость времени начала растрескивания в контакте с тестовой смесью τ_0 образцов листового поликарбоната от внешних напряжений, приложенных к ним.

Пунктирные линии на рис. 4 указывают на допустимое время начала растрескивания (более 3 мин) [21], которое соответствует предельному допустимому напряжению (внешнему и/или остаточному) $[\sigma] \approx 10$ МПа.

Это позволяет количественно оценить остаточные напряжения, соответствующие точкам на кривой 3 рис. 4. На рис. 5 при температуре термомоформования 160°C (штриховые стрелки) остаточное напряжение приблизительно равно 12 МПа (выше допустимого), а при 170°C оно приблизительно равно 9 МПа (ниже допустимого). Эти реальные остаточные напряжения ниже напряжений в образцах, измеренных после их растяжения и охлаждения (кривая 1 на рис. 3): 10,5 и 14,5 МПа соответственно. Как указывалось выше, эта разница обусловлена упругим сокращением образцов при освобождении охлажденных образцов из зажимов установки. Соответственно при температурах термомоформования 180–200°C уровни реальных остаточных напряжений также ниже допустимого значения.

Заключение

Показано, что известную методику смачивания адсорбционно-активной смесью (н-пропанола с 25 % толуола) поверхности листового монолитного поликарбоната можно использовать не только для оценки качества изделий из поликарбоната, но и для количественной оценки уровня остаточных напряжений в них.

Установлено, что при обычно рекомендуемых температурах термомоформования (180–200°C) вклад термомоформования в формирование остаточных напряжений незначителен. Основное влияние на формирование остаточных напряжений в термомоформованных изделиях из поликарбоната оказывают условия охлаждения изделия, однако при этих температурах уровень остаточных напряжений не превышает допустимого значения (10 МПа).

Однако при неравномерном охлаждении и при низких температурах (160°C) на отдельных проблемных участках изделия могут возникать остаточные напряжения, превышающие допустимые значения и приводящие к ускоренному растрескиванию изделия.

Работа выполнена при поддержке государственной субсидии (базовая часть) № 496332017/54 от 1.02.2017 г. и ЗАО «ВИНГС-М».

Авторы выражают благодарность Липатову В.В. и Уманскому Д.З. за их участие в проведение экспериментов.

Литература

1. Америк В.В., Радзинский С.А., Золкина И.Ю. и др. Поликарбонат – анализ рынка и перспективы развития. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 10–13.
2. Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Хараев А.М., Микитаев А.К. Листовой атмосферостойкий светопрозрачный поликарбонат – новый материал авиационного остекления. – М.: Энциклопедический справочник «Все материалы». 2017. № 4. С. 28–33.
3. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М.: Химия. 1981. 215 с.
4. Гудимов М.М. Образование неориентированных трещин серебра в органическом стекле под действием внутренних растягивающих напряжений. // Авиационная промышленность. 1997. № 5-6. 13 с.
5. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: Изд. ЦИПКК АП. 1997. 260 с.
6. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебробойки» органические стекла. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 45–48.
7. Исаенкова Ю.А., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г. Исследование влияния эксплуатационных воздействий на свойства поликарбоната для деталей авиационного остекления. / В сб.: Материалы остекления в авиационной промышленности. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2016. С. 11.
8. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. Структурные параметры микротрещин, образующихся при растяжении поликарбоната на воздухе и в жидкой среде. // Высокомолек.соед. серия Б. 1989. Т.31. № 11. С. 715–718.
9. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. – М.: Изд. МИТХТ. 2014. 138 с.
10. Чернышев Г.Н. и др. Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах. – М.: Наука, 1996. 239 с.
11. Шарфутдинов Г.З., Мартынова Е.Д. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2011. 28 с.
12. Князев В.С., Кононова И.Б. Руководство к лабораторным занятиям по общей петрографии. – М.: Недра, 1991. 128 с.
13. Волков П.В. Диссертация на соискание уч. степени к.ф.-м.н. Развитие интерференционных и поляризационных методов измерения физических параметров твердых тел. – Н. Новгород.: Институт физики микроструктур РАН. 2008. 155 с.
14. Герасимов С.В. Применение метода фотоупругости для анализа остаточных напряжений в поликарбонатных дисках. // Прикладная механика и техн. физика. 2004. Т. 45. № 3. С. 176–180.
15. Чернышев Г.Н., Попов А.Л., Козинцев В.М. Полезные и опасные остаточные напряжения. // Природа. № 16. 2002. С. 17–24.
16. Gerasimov S.I. Photoelastic method for analyzing residual stresses in compact disks. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2004. Vol. 45, No 3. P. 453–456.
17. Ke J., Ma Y., Zhao C. Measurement of residual stresses by modern optical methods. // Proc. SPIE. 1985. Vol. 599. P. 216–223.
18. Pechersky M.J., Miller R.F., Vikram C.S. Residual stress measurement with laser speckle correlation interferometry and local heat treating. // Opt. Eng. 1995. Vol. 34. No.10. P. 2964–2971.
19. Vikram C.S., Pechersky M.J., Feng C., Engelhaupt D. Residual stress analysis by local laser heating and speckle correlation interferometry. // Exp. Techniques. 1996. Vol. 20. No. 6. P. 27–30.
20. ГОСТ 12020. Методы определения стойкости к действию химических сред.
21. Руководство по практической работе компании EVONIK-RÖHM GmbH. 2011. С. 7. (<http://orgsteklo-shop.ru/articles/>).
22. Власов С.В., Кулезнев В.Н., Марков А.В. Взаимосвязь гибкости макромолекул с энергией активации вытяжки термопластов // Высокомолек.соед. Серия А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2143–2148.
23. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. Технологические свойства термопластов (обзор) // Пластические массы. 1992. № 1. С. 5–13.
24. Шершнев М.А. Пневмо-вакуумформование. – М.: Профессия. 2010. 192 с.
25. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Ушакова О.Б. Основы технологии переработки пластмасс. / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия. 2004. 600 с.
26. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. – М.: Химия. 1975. 288 с.
27. Задорина Е.Н., Вишневецкий Г.Е., Зеленев Ю.В. О релаксационной природе процессов термической деструкции полимеров. // Высокомолек. соед. 1981. Т. А23, № 5. С. 1159–1165.

Практическое применение термического анализа при разработке и исследовании полимерных композиционных материалов

Practical application of thermal analysis in the development and study of polymer composites

Н.В. АНТЮФЕЕВА, А.В. СЛАВИН, В.А. БОЛЬШАКОВ

N.V. ANTUFEEVA, A.V. SLAVIN, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ»
ant2361@mail.ru

Современные многофункциональные термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи как в прикладных научных исследованиях, так и при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. На примере экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов отверждения термореактивных полуфабрикатов (препрегов) полимерных композиционных материалов (ПКМ), показаны методические возможности современных приборов для термического анализа, позволяющих исследовать и прогнозировать изменение технологических свойств препрегов в широком интервале температур.

Modern multifunctional thermoanalytical complexes equipped with computers are inherently mobile laboratories. They are able to solve a wide variety of problems in materials science and technology, both in applied research and in the quality control of products supplied to manufacturing enterprises. Using the example of experimental data obtained in the study of the curing processes of thermosetting semi-finished products (prepregs) of polymer composite materials (PCM), the methodological possibilities of modern devices for thermal analysis are shown. They allow investigating and predicting changes in the technological properties of prepregs in a wide temperature range.

Ключевые слова: термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики.

Keywords: thermal analysis, glass fiber reinforced plastic, analysis methodology, matrix curing degree.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-25-27

Введение

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост объёма применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники [1]. Совершенствование и широкое распространение современного оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, стало серьёзным стимулом для широкого внедрения инструментальных методов анализа в процессы разработки и контроля качества исходных компонентов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ начиная с 60-х годов прошлого века. В то же время, распространение компьютерной техники значительно упростило выполнение вычислительных задач при обработке экспериментальных данных.

Качество и эксплуатационная надёжность изделий из композиционных материалов зависят от свойств препрегов и углепластиков, используемых для их изготовления. В авиационной промышленности в прежнее время, а зачастую и сейчас, основными критериями качества готовой продукции традиционно служили и служат показатели эксплуатационных свойств: конструкционных (прочность, жесткость, твердость) и специальных (теплофизические, электро- и радиофизические и др.) [2–4]. В настоящее время, при создании сложной современной техники, выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов. В этой ситуации возникает необходимость тщательного и при этом оперативного контроля и надёжного прогнозирования их свойств не только по конечным показателям, но и на всех этапах технологической цепочки: от исходных компонентов к полуфабрикату и к готовому изделию [5, 6]. Это значит, что специалистам-технологам необходимы показатели, характеризующие ход процесса превращения полуфабриката в готовый к эксплуатации материал. На фоне ускоренного развития экспериментальной и вычислительной техники одним из наиболее эффективных средств, позволяющих исследовать свойства материалов и процессов, протекающих в них при изменении температуры, являются методы термического анализа [7–9]. Производимые в настоящее время ведущими мировыми компаниями

и постоянно совершенствующиеся исследовательские комплексы выполняют функции термоаналитических мини-лабораторий и широко используются как при разработке новых материалов, так и для контроля их качества при промышленном производстве изделий в различных областях техники [10–12].

В наше время сокращение времени и снижение стоимости разработки новой продукции имеет первостепенное значение для всех отраслей промышленности. Помимо удовлетворения непрерывно растущих требований к максимальным нагрузкам новых конструктивных элементов, большое значение придается обеспечению их долговечности. Поэтому разработчикам необходимо не только оценивать механические и термические свойства используемых материалов, но и оптимизировать их для получения нужных характеристик, изменяя состав материала и параметры производственного процесса [13–15].

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.», комплексного научного направления №2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» [16].

Объекты и методы исследования

Преимущества лопастей из ПКМ по сравнению с металлическими общеизвестны: ресурс и срок службы лопастей с лонжеронами из металлических сплавов ограничен по условиям усталостной прочности и коррозионной стойкости (1000 часов, 5 лет). Ресурс и срок службы лопастей из композиционных материалов значительно выше. Так, на ОАО МВЗ им. М.Л. Миля эксплуатируются лопасти с лонжеронами из стеклопластика марки ВПС-18 на связующем ЭДТ-10П свыше 20 лет с налетом более 20 тыс. часов.

Опыт эксплуатации вертолетов с лонжеронами несущих лопастей из стеклопластика ВПС-18 в странах с тропическим климатом показал наличие такого явления, как значительный «стояночный свес» лопастей, вызываемый изменением упруго-прочностных свойств материала при естественном нагреве, что, очевидно, свя-

зано с недостаточной теплостойкостью связующего ЭДТ-10П в стеклопластике ВПС-18.

Разработан однонаправленный стеклопластик конструкционного назначения ВПС-31 на основе стеклянного ровинга РВМПН-1200-14 и расплавного эпоксидного связующего ВСП-3М, получаемый методом намотки или выкладки препрега с последующим формованием в автоклаве или прессе. Все исходные компоненты стеклопластика ВПС-31 выпускаются отечественной промышленностью. Преимущества стеклопластика ВПС-31 перед материалом аналогичного назначения ВПС-18 следующие:

- Повышенная температура эксплуатации (100°C вместо 80°C);
- Повышенная жизнеспособность препрега (90 суток вместо 5–7), что позволяет стабилизировать процесс производства крупногабаритных изделий авиационной техники вне зависимости от цикла намотки-выкладки, а также организовать централизованные поставки препрегов предприятиям отрасли;
- Повышенный предел выносливости при осевом растяжении на базе 10^7 циклов (500 МПа вместо 250 МПа);
- Более низкое водопоглощение (0,25% вместо 0,42%).

Препрег производится по расплавной технологии, которая является экологически более чистой и пожаробезопасной по сравнению с традиционной растворной технологией.

Стеклопластик ВПС-31 рекомендуется в качестве конструкционного материала для изготовления методом намотки или выкладки силовых элементов летательных аппаратов, а также высоконагруженных изделий авиационной техники, работающих при знакопеременных нагрузках.

Материал может эксплуатироваться в диапазоне температур от –60 до 100°C длительно и до 120°C – 2000 ч. Ориентировочный срок эксплуатации и хранения – 10 лет.

В настоящей работе предпринята попытка сравнительной оценки изменения жесткости (модуля упругости при изгибе) при динамическом нагреве образцов стеклопластиков ВПС-31 и ВПС-18 с реальной ориентацией армирующего наполнителя, имеющей место в конструкции лонжерона лопасти вертолета.

Использование методов термического анализа позволяет при минимальных затратах времени и средств всесторонне исследовать разрабатываемый материал, определить его эксплуатационные характеристики [17–19].

Исследование образцов проводили на модульных приборах термоаналитического комплекса швейцарской фирмы Mettler Toledo: термомеханическом анализаторе TMA/SDTA 840e (рис. 1) и динамическом механическом анализаторе DMA 861e (рис. 3).



Рис. 1. Модуль TMA/SDTA 840e с установленным приспособлением для трехточечного изгиба с незакрепленными концами.

Измерительные модули подключены к персональному компьютеру, что позволяет задавать условия эксперимента, проводить и автоматически записывать результаты в режиме реального времени, а по окончании экспериментального цикла обрабатывать их.

Модульный прибор TMA/SDTA 840e позволяет исследовать реологические свойства и деформационную теплостойкость материала.

Термоанализатор DMA 861e представляет семейство модульных приборов термического анализа STARe, которые пользуются заслуженной популярностью благодаря своим отличным техниче-

ским характеристикам, применению новейших технологий измерений и простоте эксплуатации.

Этот прибор представляет особый интерес для изучения механических свойств – жесткости, демпфирования, гистерезисного поведения при создании новых материалов для аэрокосмической отрасли, значительно расширяет возможности изучения их свойств. Высокая скорость и точность измерений делают прибор незаменимым для разработки новых материалов, контроля качества и анализа причин разрушения.

Оценочную деформационную теплостойкость стеклопластиков определяли методом ТМА при воздействии динамической нагрузки в следующих условиях:

- скорость нагрева 5 °C/мин;
- рабочий интервал температур: начальная + 25° величина нагрузки 0,3–0,8 Н;
- частота нагружения 1 Гц.

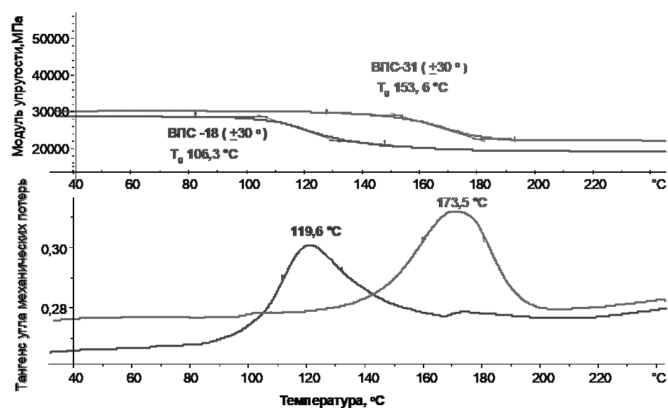


Рис. 2. Термомеханические кривые. Определение температуры стеклования стеклопластиков ВПС-18 и ВПС-31 с ориентацией наполнителя ±30°.



Рис. 3. Модуль DMA 861e с установленным зажимом для трехточечного изгиба с незакрепленными концами.

Результаты испытаний

Испытания образцов методом ДМА проводили при воздействии динамической нагрузки в следующих условиях:

- скорость нагрева 3°C/мин;
- рабочий интервал температур: от +25 до +250°C;
- динамическую сдвиговую нагрузку прикладывали с частотой 10 Гц;
- значение амплитуды силы при испытаниях задавали равным 5 Н;
- величина амплитуды смещения составляла 100 мкм;
- испытания проводятся в статической воздушной среде.

Таблица 1. Значения температуры стеклования полимерной матрицы и модуля упругости в стеклопластиках ВПС-18 и ВПС-31.

Наименование стеклопластика	Температура стеклования, °C		Модуль упругости, ГПа	
	Ориентация наполнителя		Ориентация наполнителя	
	0°	±30°	0°	±30°
ВПС-18	121,1	114,7	50,1	27,5
ВПС-31	160,5	158,1	52,3	27,4

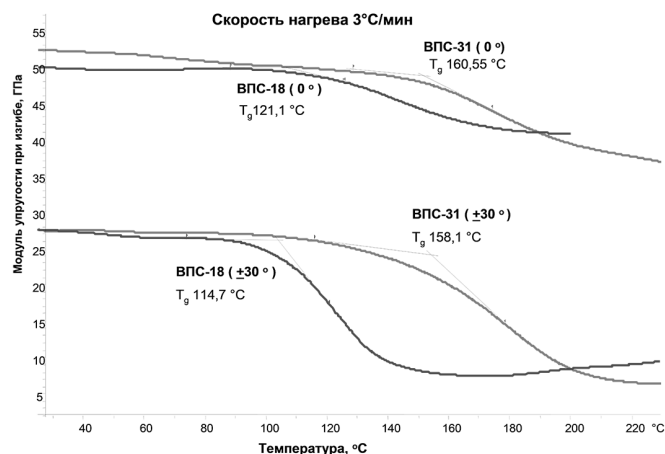


Рис. 4. Термодинамические кривые. Температурная зависимость модуля упругости пластиков ВПС-18 и ВПС-31 с разной ориентацией наполнителя.

Математически обработанные экспериментальные кривые приведены на рис. 4.

Выводы

Как показали испытания, проведенные методами ТМА и ДМА, стеклопластики с одинаковой ориентацией наполнителя имеют практически одинаковые модули упругости, но пластик ВПС-31 обладает более высокой теплостойкостью (рис. 2, 4). Это подтверждает возможность замены материала ВПС-18 в лопастях вертолета на стеклопластик ВПС-31.

Литература

- Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 231–242.
- Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.11.2017).
- Гуляев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуляева А.Г. Конструкционные полимерные угленаноккомпозиты – новое направление материаловедения // *Все материалы*. 2012. №12. С. 2–9.
- Гуляев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // *Конверсия в машиностроении*. 2004. №4 (65). С. 65–69.
- Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // *Вестник Российской академии наук*. 2002. №4(65). С.65–69.
- Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // *Приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник»*. 2012. №4. С. 18–27.
- Антюфеева Н.В., Столянков Ю.В., Исходжанова И.В. Исследование и оценка свойств полимерных композиционных материалов по методикам, гармонизированным с международными стандартами // *Конструкции из полимерных композиционных материалов*. 2013. №3. С. 41–45.
- Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18. 2016.
- Cabeza L.F, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, Fernandez A. I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2011. №2, P. 12–25.
- Cabeza L.F, Castell A, Medrano M, Martorell I, Perez G, Fernandez A.I. Experimental study on the performance of insulation materials in Mediterranean construction. *Energy & Buildings* 2010; №42(5). P. 630–636.
- Mehling H, Cabeza L.F. Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; Berlin (Germany), 2008. ISBN: 978-3-540-68556-2. P. 63–72.
- Fernandez A.I, Cabeza L.F, Barreneche C, Chimenos J.M, Espiell F, Segarra M, Solé C. Waste removal of EAFD by means of its stabilization integrating it into a building material. *User Com* 2014. №32, P. 5–11.
- METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook, Volume №1. P. 21–27.
- METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook. Volume №2. P. 34–40.
- Ni Jing, Elastomer seals: Creep behavior and glass transition by TMA, *User Com* №28, P. 13–16.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1(34). С. 3–33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- Антюфеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексакин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11ТР // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.11.2017).
- Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Столянков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов // *Композиты и наноструктуры*. 2014. Т. 6. № 3. С. 176–184.
- Антюфеева Н.В., Алексакин В.М. Применение методов термического анализа для определения показателей технологических и эксплуатационных свойств материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. № 1. С. 55–64.

Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание.

Method for determination of temperature characteristics of the glass transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 1. Description.

А.С. ИВАНИЦКИЙ, А.А. КОРДО, Л.И. БОЙКО, О.В. ТОМЧАНИ

A.S. IVANITSKY, A.A. KORDO, L.I. BOYKO, O.V. TOMCHANI

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск
lab.em@technologiya.ru

Предложен способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа, основанный на сходстве последнего с динамическим механическим анализом.

A method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymer and polymer composite materials using dielectric analysis is proposed. The method is based on the similarity of the dielectric analysis with dynamic mechanical analysis.

Ключевые слова: полимер, полимерный композит, стеклование, температурные характеристики, диэлектрический анализ, динамический механический анализ.

Keywords: polymer, polymer composited, glass transition, temperature characteristics, dielectric analysis, dynamic mechanical analysis.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31

Введение

Несмотря на значительное влияние возникновения или прекращения сегментального движения (α -переход, α -процесс и т.п.) в полярных полимерах на их электрические свойства, диэлектрический анализ (ДЭА) для определения их температур стеклования получил довольно слабое распространение. Отсутствует и соответствующая нормативная база; отдельные попытки, предпринятые в направлении её создания, в частности, в виде обзора [1, pp.108–118], так и не дала результата. В то же время для подобных целей широко применяется имеющий серьёзное нормативное обеспечение динамический механический анализ (ДМА), который является близким аналогом ДЭА и уступает ему по некоторым показателям [1, p.23; 2, c.129–131].

Ограниченность использования ДЭА объясняется, главным образом, не наличием каких-либо теоретических проблем, а недостаточной ясностью по некоторым практическим аспектам его осуществления применительно к материалам с разной физико-химической структурой. Для улучшения этой ситуации в настоящей работе предложен способ оценки области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением ДЭА и рассмотрены основные вопросы, которые могут возникнуть при его осуществлении. Способ разработан, исходя из упомянутой аналогии ДЭА и ДМА, и опробован путем испытания ряда реальных материалов. Особенности опробования и полученные результаты описаны в следующей части публикации.

Основные положения

Применение ДМА для определения температуры стеклования полимерных материалов регламентируется значительным количеством нормативных документов, в том числе стандартами [3–8]. Из указанных в них вариантов ДМА непосредственными аналогами ДЭА являются те, которые, безотносительно к виду механической нагрузки (растяжение, изгиб и т.д.), используют вынужденные гармонические колебания с постоянными амплитудой и частотой.

При обоих видах анализа соблюдается линейная зависимость между воздействиями – электрическим (U) и механическим (N) напряжениями – и откликами на них – электрическим током (I) через испытуемый образец и механической деформацией (D) образца:

$$U = Y \cdot I;$$

$$N = M \cdot D.$$

Здесь Y и M – комплексные электрическая проводимость и динамический модуль соответственно. Они выражаются следующим образом:

$$Y = Y_{\Sigma}' + j Y'';$$

$$M = M' + j M'';$$

где Y_{Σ}' и Y'' – активная и реактивная (ёмкостная) проводимости, M' и M'' – модули упругости (накопления) и потерь, $j = \sqrt{-1}$.

Индекс „ Σ ” означает, что Y_{Σ}' – сумма слагаемых, обусловленных собственно поляризацией (Y') и сквозной проводимостью (G):

$$Y_{\Sigma}' = Y' + G.$$

Отношения компонентов Y и M равны тангенсам углов потерь – диэлектрических ($\text{tg}\delta_{\Sigma}$) и механических ($\text{tg}\delta_M$):

$$\text{tg}\delta_{\Sigma} = \frac{Y_{\Sigma}''}{Y_{\Sigma}'}, \quad \text{tg}\delta_M = \frac{M''}{M'}.$$

При этом δ_{Σ} , в отличие от δ_M , – не непосредственный фазовый сдвиг между воздействием и откликом, а угол, дополняющий этот сдвиг (φ_{Σ}) до 90° . Поэтому, если

$$M' = |M|\cos \delta_M; \quad M'' = |M|\sin \delta_M,$$

то

$$Y_{\Sigma}' = |Y|\cos\varphi_{\Sigma} = |Y|\sin \delta_{\Sigma}; \quad Y'' = |Y|\sin\varphi_{\Sigma} = |Y|\cos \delta_{\Sigma},$$

где $|M|$ и $|Y|$ – абсолютные величины M и Y.

И если мерой механической деформации является действительный компонент M, то «электрическая деформация» характеризуется мнимым компонентом Y.

Типичные зависимости Y' , Y'' и $\text{tg}\delta = Y''/Y'$ от температуры (T) на фиксированной частоте при α -переходе изображены на рис. 1. На нём: T_1 и T_5 – температуры начала и окончания резкого роста Y'' , а T_2 и T_3 – температуры максимумов $\text{tg}\delta$ и Y' . Такие графики получаются после учёта влияния G и при практическом отсутствии помех, искажающих результаты измерений и рассматриваемых далее особо.

Температурные зависимости электрических и механических характеристик имеют заметные различия. Так, если $M'(T)$ с температурой падает, то $Y''(T)$ растёт. При этом изменение M' может доходить до двух и более порядков величины, а Y'' обычно меняется не более, чем в несколько раз (и его графическое отражение не требует логарифмического масштаба). В соответствии с разным характером $M'(T)$ и $Y''(T)$ максимум $\text{tg}\delta_M$ имеет место при более

высокой температуре, чем максимум M'' , а максимум $\text{tg}\delta$ – при более низкой температуре, чем максимум Y' .

Тем не менее, характерные температуры α -процесса при ДЭА можно найти подобно тому, как это делается при ДМА. При этом наиболее предпочтительной в качестве температуры стеклования (T_g) выглядит T_1 . Она аналогична температуре начала резкого падения $M'(T)$, принимаемой в большинстве указанных стандартов за «основную» температуру стеклования. Температуры T_2 и T_3 , как и температуры максимумов $\text{tg}\delta$ и M'' , могут служить дополнительными характеристиками области стеклования. Их, особенно T_3 , как показано ниже, удастся найти не у всех материалов. Ещё более неопределённой зачастую является T_5 . Поэтому, как и при ДМА, от её использования в качестве характеристики области стеклования целесообразно отказаться.

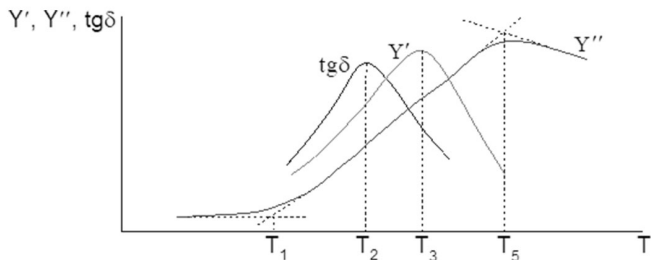


Рис. 1. Типичные зависимости $Y'(T)$, $Y''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ на фиксированной частоте при α -переходе.

Описанное уточнение выбора T_g представляется необходимым, поскольку до настоящего времени нет устоявшегося мнения на этот счёт. За неё принимаются заметно различающиеся между собой температуры максимумов фактора диэлектрических потерь (совпадает с T_3), как в упомянутом обзоре и [2, с.148], и $\text{tg}\delta$, как в [9], и температура, близкая к T_5 [10]. Это существенно затрудняет сопоставление результатов даже диэлектрических способов и не может считаться приемлемым. Кроме того, как отмечалось, названные температуры можно определить не всегда.

Влияние сквозной проводимости G растёт с нагревом и способно не только увеличить температуры максимумов Y'_Σ и $\text{tg}\delta_\Sigma$, но и привести к исчезновению этих максимумов. Поэтому G следует измерить на постоянном токе (при $Y' = Y'' = 0$), параллельно с диэлектрическими измерениями, и вычесть из Y'_Σ . При этом в расчёт следует принимать «остаточную» величину G , полученную не ранее, чем через 15–20 с после подачи напряжения. Аналогичным образом учитывается вклад сквозной электропроводности и в диэлектрические потери [2, с.69; 11, с.21].

Типичная температурная зависимость G при α -переходе в координатах $\lg G(1/T_0)$, где T_0 , К, – абсолютная температура, изображена на рис. 2. При $T < T_5$ она неплохо описывается уравнением Аррениуса и аппроксимируется ломаной линией. Температура излома $T_4 = T_0' - 273$, °С, является ещё одной характеристикой области стеклования, отражающей значительное воздействие сегментального движения и на G . Как правило, $T_4 \leq T_1$.

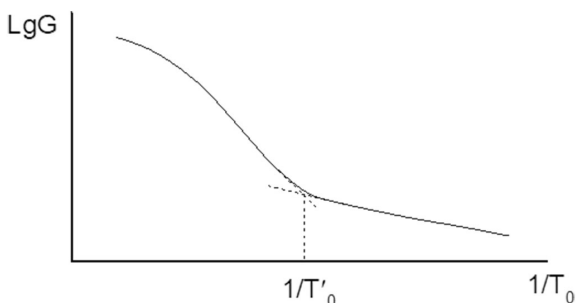


Рис. 2. Типичная зависимость $\lg G(1/T)$ полимера при α -переходе.

Данных по рис. 1 и 2, в целом, достаточно для определения температур, характеризующих α -процесс. Переход от них к аналогичным зависимостям компонентов комплексных удельной проводимости и/или диэлектрической проницаемости и к удельной проводимости постоянному току не требуется. Поэтому не нужны и точные сведения о геометрических форме и размерах образцов и электродов. Исключением может быть разве что ситуация, когда

используемое оборудование рассчитано на выдачу результатов измерения только в виде указанных характеристик.

Значения температуры стеклования одного и того же материала, определённые разными способами, как правило, различаются. Они не совпадают даже при использовании разных вариантов ДМА и, тем более, у способов, базирующихся на различных физических принципах. Поэтому и T_1 – T_4 , чаще всего, будут отличаться от величин, найденных другими способами. Это, в частности, подтверждается данными [1, pp.115–116; 6].

Режим испытаний

Основными показателями режима испытаний по описываемому способу являются:

- закон и скорость изменения температуры;
- напряжение на образце;
- частота диэлектрических измерений.

При их выборе было бы желательно опираться на соответствующие положения всех указанных стандартов. К сожалению, они (исключая разве что [4] и его отечественную модификацию [8]) различаются настолько, что делают подобную задачу трудноразрешимой. Поэтому авторы ограничились документами [3, 4] и [5 (Verfahren C)], имея в виду, помимо прочего, что первые два из них успели пройти достаточно длительную проверку практикой, а третий касается электроизоляции, являющейся одной из важнейших областей применения полимеров. Требования этих стандартов тоже не совсем совпадают, но все-таки позволяют ввести некое единообразие.

В общем случае достаточно линейного изменения температуры со скоростью (V_T) 1, 2 и 5°С/мин. При этом 1°С/мин, как в [3], обеспечит испытание ненаполненных полимеров, 5°С/мин, как в [4] – композитов и 1–2°С/мин, как в [5], – электроизоляционных материалов. Поскольку изменение температуры за счёт её подъёма обычно проще, чем при её снижении, нагрев следует предпочесть охлаждению. Выбор верхней температуры испытания, как и при ДМА, следует выполнять по тепловым свойствам материала. Она обычно не должна заметно превышать предельную температуру кратковременной эксплуатации и, тем более, вызывать заметную термодеструкцию.

Нагрузка образца согласно [3–5] не должна нарушать линейную связь между механическими напряжениями N и деформацией D . Точно так же должна сохраняться пропорциональность между напряжением U на образце и током I через него. Но если при ДМА чаще ограничивают допустимую деформацию, то при ДЭА удобнее ограничивать напряжение. С этой точки зрения амплитуда переменного и величина постоянного напряжений порядка 10 В представляются подходящими вплоть до толщины образца ≈ 50 мкм (средняя напряжённость электрического поля ≤ 200 кВ/м).

Измерительную частоту, как и при ДМА, следует выбирать равной 1 Гц. Такая величина предусматривается и в упомянутых обзоре и [10]. При другой частоте результат измерения необходимо экстраполировать к 1 Гц, используя коэффициент частотного сдвига (как в случае ДМА) или то обстоятельство, что зависимости частот проявления характерных точек α -перехода от температуры, особенно на его начальной стадии, неплохо описываются уравнением Аррениуса (и графически изображаются прямыми). Следует отметить, что отличие измерительной частоты от 1 Гц во избежание чрезмерных ошибок экстраполяции, как правило, не должно выходить за пределы 1–2 порядков величины. Поэтому, например, данные ДЭА, приведённые в [9] и полученные по результатам измерений на частотах 10^3 и 10^4 Гц, могут быть недостаточно корректными.

В части допустимых отклонений от режима испытаний требования названных стандартов также не совсем одинаковы. Тем не менее, с их учётом можно принять: погрешность измерения температуры образца и разность температур электродов – не более 0,5%; погрешности установки частоты и амплитуды переменного и величины постоянного напряжений – не более 1%; погрешность V_T – до 10–15 % от заданной.

Пределы и погрешности электрических измерений

Необходимые пределы измерений диэлектрических характеристик удобнее оценить применительно к $|Y|$ и δ_Σ ($|\varphi_\Sigma|$), а для G – непосредственно.

В исходном состоянии плоский образец полярного полимера толщиной до 1–2 мм при диаметре электродов 50 мм имеет ёмкость (C) ≥ 30 пФ, что на частоте 1 Гц соответствует величине $Y'' \approx 200$ пСм. При этом обычно $\text{tg}\delta \geq 0,005$, т.е. $\delta_\Sigma \geq 0,3^\circ$, $|Y| \approx Y''$ и $Y'_\Sigma \geq 1$ пСм, а $G \leq 0,1$ пСм, и её вкладом в Y'_Σ можно пренебречь. На эти показатели и следует ориентироваться с некоторым запасом при выборе нижних пределов измерения. А поскольку для $|Y|$ и G речь фактически идёт об электрометрических измерениях с их специфическими требованиями, большой запас нежелателен. Так что нижние пределы по $|Y|$ и G можно установить равными 100 и 0,1 пСм соответственно. Для δ_Σ достаточно нижнего предела $\approx 0,25^\circ$.

С нагревом все характеристики (исключая, естественно, $|\varphi_\Sigma|$) увеличиваются. Особенно растут Y'_Σ и G , причем $G \rightarrow Y'_\Sigma$. Рост Y'' (и C) чаще всего, как упоминалось, не превышает нескольких раз. В результате образец превращается в объект с преимущественно активной проводимостью, у которого $Y'_\Sigma \approx |Y|$ и $\delta_\Sigma \rightarrow 90^\circ$ ($|\varphi_\Sigma| \rightarrow 0^\circ$). Изучение при повышенных температурах, в том числе и при опробовании способа, электропроводности постоянному току различных полимерных материалов на образцах разной толщины показало, что, как правило, $G < 1$ мСм. Так что верхний предел 10 мСм для G и $|Y|$ в любом случае представляется достаточным. При значениях $\delta_\Sigma > 50^\circ$ резко растёт погрешность вычисления Y'' по его косинусу. Поэтому его верхний предел следует ограничить этой величиной, а далее измерять $|\varphi_\Sigma|$ (с вычислением Y'' по его синусу).

Погрешности определения T_1 – T_4 , очевидно, зависят, главным образом, от точности измерения температуры. При этом погрешности по Y' , Y'' , $\text{tg}\delta$ и G важны лишь настолько, насколько они способны отразиться на этих температурах. Поэтому для первых трёх характеристик в области α -релаксации представляются допустимыми погрешности до 15–20%. Для G , определяемой прямым измерением и используемой при вычислении Y' , погрешность целесообразно установить, исходя из технических возможностей. В рассматриваемой области температур G достаточно велика (≥ 10 нСм), так что погрешность $\leq 1\%$ вполне допустима.

Помехи для ДЭА

Реально на дипольно-сегментальную поляризацию и сквозной ток могут накладываться другие процессы, в той или иной степени искажающие температурные зависимости Y' , Y'' , $\text{tg}\delta$ и G , по сравнению с рис. 1 и 2. Как и неучтённая G , они могут увеличить погрешности определения искомых температур либо даже воспрепятствовать их определению. Основными причинами таких помех для конкретного образца могут быть:

- наличие статического заряда и/или электретное состояние;
- наличие летучих полярных примесей;
- незавершенность структурообразования;
- макροструктурные неоднородности.

Часть из них сказывается и на результатах ДМА, но большинство специфично только для ДЭА.

Под статическим зарядом и электретным состоянием [2, с. 90–97, 103–105] в данном случае подразумевается не результат целенаправленного воздействия на образец, а побочный эффект, возникший при его изготовлении и/или подготовке к испытанию. При увеличении температуры происходит разряд и/или деполяризация образца с ускорением роста G и, как правило, влиянием на результаты диэлектрических, особенно самых низкочастотных, измерений. Поэтому необходима нейтрализация этих факторов путём предварительного нагрева образца с замкнутыми электродами, как минимум до области стеклования.

Летучими полярными примесями могут быть сорбированная вода, остатки растворителей и т.п. Поляризуясь вместе с основным материалом образца, а зачастую и оказывая на него пластифицирующее и/или диссоциирующее действие, они влияют, в первую очередь, на $Y''(T)$, хотя обычно также увеличивают Y' и G . Их можно устранить достаточно интенсивной сушкой образца перед испытанием.

Незавершённость физико-химических процессов структурообразования ведёт к их продолжению в ходе испытаний с негативным влиянием на все характеристики. При этом, в частности, могут нарушиться монотонность хода Y'' и G при $T < T_5$ и появиться

дополнительные максимумы на $Y'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$. Поэтому технология изготовления образца должна обеспечивать исключение подобных явлений. В противном случае необходима его соответствующая предварительная термообработка.

Как видно, рассмотренные помехи устраняются полностью или в значительной степени, причем одним и тем же, по сути, приемом – нагревом. Поэтому их нейтрализацию можно совместить, подобрав подходящий температурно-временной режим.

Макροструктурные неоднородности означают наличие в образце областей, имеющих разные диэлектрическую проницаемость и/или проводимость: аморфной и кристаллической фаз, матрицы и наполнителя, компонентов полимерной смеси и т.п. В некоторых случаях это приводит к существованию двух и более α -переходов (α' , α'' и т.д.), и характеристики стеклования остаётся находить либо для них всех, либо для одного из них, например, самого низкотемпературного или наиболее интенсивного.

Невысокая кристалличность практически не мешает определению характеристик α -перехода. Но с её увеличением и, соответственно, уменьшением доли аморфной фазы интенсивность α -релаксации ослабевает. Об этом свидетельствуют данные как ДМА [1, pp. 97–99], так и ДЭА [11, с. 90–91]. В пределе этот процесс может быть подавлен настолько, что правильное определение T_c станет невозможным.

Наполнители, будучи в своем большинстве полярными, влияют на величины как измеряемых параметров, так и характеристических температур. При этом играют роль их электрические свойства, количество, вид и характер распределения по объёму образца. При наличии таких сведений воздействие наполнителя можно оценить расчётом [11, с.118–128]. Дисперсные неоднородности, как и слои наполнителя, ориентированные вдоль электрического поля, обычно не препятствуют нахождению T_c . Но при поперечной ориентации слоёв оно возможно только у материалов, которые имеют в области стеклования общую проводимость слоёв полимера, заметно меньшую по абсолютной величине, чем аналогичная характеристика наполнителя.

Макροструктурные неоднородности часто оказывают на результаты ДЭА и более серьёзное влияние, связанное с возникновением миграционной (она же – Максвелла–Вагнера, межслоевая и др.) поляризации [12, pp. 33–36]. При этом роль неоднородностей могут играть и блокирующие контакты образцов с электродами [11, с.13], вызывающие специфическую разновидность такой поляризации – электродную [1, p.111].

Миграционная поляризация обусловлена накоплением носителей заряда у границ «полимер-неоднородности», где образуются так называемые барьерные слои с пониженной проводимостью, и возникает при достаточно большой сквозной электропроводности основного материала образца. Её интенсивность, определяемая общей величиной заряда, который накапливается за полупериод переменного напряжения, падает с частотой и растёт с температурой (и электропроводностью). Эта поляризация, накладываясь на дипольно-сегментальную, способна создать существенные препятствия определению искомых температурных характеристик.

Проявляется миграционная поляризация, начиная с некоторой температуры, в виде быстрого роста Y'' (и C) и $\text{tg}\delta$. В пределе, измеряются только параметры последовательного соединения барьерных слоёв. При этом, в силу очень малых толщин этих слоёв, измеренные значения Y'' и C многократно увеличиваются. Правда, при блокирующих контактах или поперечных по отношению к полю слоёв наполнителя на начальном этапе, пока сквозная электропроводность полимера ещё недостаточно велика и образец можно приблизительно представить последовательным соединением ёмкости и большого сопротивления, Y'' и C , измеренные по параллельной схеме замещения, довольно резко падают. При этом C на более низкой частоте может оказаться меньше, чем на более высокой.

Интенсивность электродной поляризации иногда удастся снизить за счёт улучшения контакта образцов с электродами (вплоть до создания их напылением металла в вакууме). Но в общем случае остаётся только возможность выполнения ДЭА на повышенной (≤ 100 Гц) частоте, когда интенсивность миграционной поляризации уже достаточно мала, с последующей экстраполяцией результата к частоте 1 Гц.

Следует подчеркнуть, что влиянию миграционной поляризации в наименьшей степени подвержена начальная, относительно низкотемпературная, стадия α -перехода. Так что и с этой точки зрения обоснованный выше выбор $T_c = T_1$ наиболее оптимален.

Оценка достоверности экспериментальных данных

Нейтрализация первых трёх рассмотренных помех позволяет свести их общее влияние к некоторому минимуму. В результате этого графики $\lg G(1/T_0)$ обычно приобретают вид, соответствующий рис. 2. Но остальные температурные зависимости при наличии миграционной поляризации могут значительно отличаться от приведённых на рис. 1.

Искажение $Y'(T)$, $Y''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ не означает полной непригодности этих графиков или хотя бы их начальных участков для нахождения температур $T_1 - T_3$ и, в особенности, первой из них. Но для внесения ясности в этот вопрос необходима оценка достоверности полученных данных с физической точки зрения. Для этого диэлектрические измерения следует выполнить ещё на двух частотах, отличающихся от основной в пределах одного-двух порядков величины, результаты измерения Y'' представить в виде значений ёмкости $C = Y''/2\pi f$, где f – частота, а из остальных характеристик использовать $\text{tg}\delta(T)$ (Y' , из-за более высокой температуры её максимума, заметно чувствительнее к названным искажениям).

Полученные данные могут считаться достаточно достоверными, если при одной и той же температуре ёмкость на большей частоте не превышает её значения на меньшей, а начало резкого подъёма C и максимум $\text{tg}\delta$ с ростом частоты смещаются к более высоким температурам. При этом вид кривых $C(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ на всех частотах приблизительно одинаков. Для дополнительной оценки служат величины кажущихся энергий активации, рассчитанные по частотным зависимостям T_1 и T_2 . Они могут заметно различаться, но, тем не менее, должны быть ≥ 100 кДж/моль. Дополнительными свидетельствами достоверности являются выполнение упомянутого неравенства $T_4 \leq T_1$ и значения энергий активации электропроводности при $T > T_4$ такого же порядка величины.

Описанным образом подтверждается и отсутствие дополнительных структурных изменений в образце при испытании.

Выводы

Предложен способ оценки температурных характеристик области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением ДЭА. Он разработан на базе аналогии ДЭА и ДМА и учитывает реальные особенности испытуемых материалов. Обоснован выбор в качестве T_c температуры начала резкого подъёма Y'' (и C). Сформулированы основные требования к режимам испытаний и испытательному оборудованию и критерии оценки достоверности результатов испытаний.

Данный способ может значительно расширить практику использования ДЭА для определения T_c материалов на полимерной основе, что, в конечном счёте, послужит созданию соответствующего нормативного документа.

Литература

1. Assignment of the glass transition/Rickey J.Seylor, editor/ASTM special technical publication 1249. – Baltimore: MD.1994. – 310 p.
2. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия. 1988. – 160 с.
3. ASTM E1640-13 Standard test method for assignment of glass transition temperature by dynamic mechanical analysis.
4. ASTM D7028-07 Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA).
5. DIN EN 61006:2004 Elektroisolerstoffe – Prüfverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur.
6. BS EN 6032:2015 Aerospace series. Fibre reinforced plastics. Test method. Determination of glass transition temperatures.
7. ГОСТ Р 56753-2015 (ISO 6721-11:2012) Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 11. Температура стеклования.
8. ГОСТ Р 57739-2017 Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа.
9. Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х., Лушейкин Г.А., Аристов В.М. Определение температуры стеклования эпокси-силоксановой композиции термическими методами анализа. // Пластические массы. – 2017, №7–8, с. 34–37.
10. Патент РФ 2540933. Способ определения температуры стеклования полимерных композиционных материалов на основе тетразола/ Кастро Р.А., Лушин Е.Н.; Бюл. изобрет., 2015, 4.
11. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б.И.Сажина, 3-е изд. – Л.:Химия, 1986. – 224 с.
12. Ku Chen C., Liepins R. Electrical properties of polymer. – Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1987. – 390 p.

Гибридные нанокompозиты на основе полипропилена и клиноптиллолита**Mehano-chemical synthesis and research hybrid nanocomposite on the basis of polypropylene and clinoptilolite**

*P.V. КУРБАНОВА², Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.М. МУЗАФАРОВ³, Н.С. КОСЕВА⁴,
Ю.Н. КАХРАМАНЛЫ², Н.А. ЧЕРНЯВСКАЯ³, У.М. МАМЕДЛИ¹*

*R.V. KURBANOVA², N.T. KAKHRAMANOV¹, A.M. MUZAFAROV³, N.C. KOSEVA⁴,
Y.N. GAHRAMANLY², N.A. CHERNIAVSKAYA³, U.M. MAMMADLI¹*

¹ Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴ Институт полимеров Академии Наук Болгарии, София

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено раздельное влияние аппрета – аминопропилтриэтоксисилана – на физико-механические характеристики нанокompозитов на основе полипропилена и клиноптиллолита. Установлено, что введение аппрета улучшает свойства нанокompозитов. Приводится сопоставительная оценка влияния размера частиц клиноптиллолита на основные эксплуатационные характеристики полимерных материалов. Выявлены закономерности изменения свойств композитов в зависимости от концентрации наполнителя.

Ключевые слова: аппреты, модификация, межфазная область, нанокompозит, клиноптиллолит, полипропилен.

The separate influence of the coupling agent, aminopropyltriethoxysilane, on the physico-mechanical characteristics of polypropylene- and clinoptilolite-based nanocomposites has been considered. It was established that the introduction of the coupling agent improves the properties of nanocomposites. A comparative assessment of the influence of clinoptilolite particle size on the key performance characteristics of polymeric materials is given. The regularities of changes in the properties of composites depending on the concentration of the filler are revealed.

Keywords: coupling agent, modification, interphase area, nanocomposite, clinoptilolite, polypropylene.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-32-34

Высокие физико-механические, технологические и эксплуатационные характеристики полиолефинов открыли большие возможности их широкого использования практически во всех областях техники. В результате массового производства конструкционных изделий на их основе они стали надежными заменителями цветных и черных металлов. Однако по мере ужесточения технических требований к качеству полимерных изделий все более остро стоит проблема улучшения их эксплуатационных характеристик. Поэтому проведение комплекса исследований в направлении модификации структуры и свойств полиолефинов путем введения в их состав минеральных или полимерных наполнителей, структурообразователей, аппретов, агентов смазки, светостабилизаторов, сшивающих агентов, антипиренов, пластификаторов и различных типов связующих соединений открывает новые возможности расширения областей их практического использования [1, 2].

Модификация полимеров минеральными наполнителями является одним из эффективных и доступных методов улучшения свойств полиолефинов. В литературе этой проблеме посвящено достаточно много работ. Но вместе с тем проблемам, связанным с совместимостью смешиваемых компонентов, уделено недостаточное внимание. Отсутствие систематических исследований по улучшению совместимости в системе «полимер-наполнитель» и противоречивые научные подходы к интерпретации установленных закономерностей не позволяют осуществить формирование единой цельной теории по установлению взаимосвязи структуры со свойствами композитных материалов. Полученные результаты по отдельным полимер-минеральным системам нельзя обобщать и рассматривать как классическую систему взаимосвязей, существующих между основными компонентами смеси.

Ясно, что неполярные полиолефины и полярные минеральные наполнители относятся в целом к несовместимым системам. Но это вовсе не означает, что если наполнители не смешиваются с по-

лиолефинами, то они не способны к созданию полимерных композитов с удовлетворительными свойствами. Различные наполнители в определенных пропорциях с полимерной матрицей способны в той или иной степени улучшить физико-механические свойства композитов. Вопрос стоит лишь в том, насколько они способны улучшить свойства композитных материалов при условии использования стандартного смесительного оборудования [3, 4].

Применение наноразмерных наполнителей показало новые возможности целенаправленного улучшения качественных характеристик полиолефиновых нанокompозитов. Поэтому целью проводимых исследований являлось выявление влияния размера дисперсных частиц наполнителя на основные свойства полимерных композитных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали литьевую марку полипропилена (ПП) марки PP 1500P, температура плавления 160°C, теплостойкость по Вика 148°C, модуль упругости при изгибе 1400 МПа, разрушающее напряжение 32,0 МПа, относительное удлинение 10%, показатель текучести расплава (ПТР) равен 6,71 г/10 мин при 190°C.

В качестве минерального наполнителя использовали клиноптиллолит (КТЛ) Айдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Рентгенофазовый анализ клиноптиллолита показал, что в его состав преимущественно входит: КТЛ – 70–75%, каолинит – 12%, калиумшпат – 3–5% и другие примеси.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице А-11 с максимальной скоростью ротора 28 000 об./мин.

Размер наночастиц КТЛ определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz Германия, он составлял 10–105 нм. Мелкодисперсные частицы имели размеры в следующих интервалах: 10–105 нм, 150–670 нм, 600–1500 нм.

В качестве аппрета наночастиц КТЛ использовали аминопропилтриэтоксисилан (АПЭТОКС) марки АГМ-9, который широко используется в стекловолоконной и лакокрасочной промышленности. Он способствует улучшению адгезии различных полярных полимеров и покрытий к неорганическим субстратам.

ИК-спектральный анализ проводился на приборе ИК-Фурье спектрометре ALPNA фирмы Blenker, Германия, кристалл ZnSe, в диапазоне 600–4000 см⁻¹.

Полимерные композиты на основе ПП и КТЛ получали в процессе смешения на вальцах при температуре 200°C.

Разрушающее напряжение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-1980.

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 4648-71.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов ПП определяли на приборе ИИРТ при температуре 190°C и нагрузке 5,0 кг.

Приготовление полимерного композита: 1,0–2,0% водный раствор аппрета (АПЭТОКС), подкисленный уксусной кислотой до pH = 3,5, перемешивали с дисперсными частицами КТЛ при температуре 50°C в течение 60 минут. Количество аппрета, вводимого в состав композита, подбирали таким образом, чтобы его концентрация составляла 0,5, 1,0 и 2,0 % от массы наполнителя. После чего раствор отфильтровывали и наполнитель, пропитанный аппретом, подвергали вакуумной сушке при температуре 75–80°C.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что размер частиц наполнителя оказывает заметное влияние на основные физико-химические и физико-механические свойства полимерных композитов. При этом необходимо принимать во внимание, что сравнительно хорошими свойствами обладают композиты, в которых обеспечиваются максимально равномерное распределение компонентов смеси по всему объему полимерной матрицы и минимальная агломерация твердых частиц. Последнее обстоятельство способствует тому, что в граничных областях достигается максимально возможный адгезионный контакт под воздействием ванн-дер-ваальсовских сил, в особенности на участках макроцепей, содержащих в процессе термомеханической деструкции кислородсодержащие группы.

Накопленный большой экспериментальный материал в этом направлении позволяет нам утверждать, что «размерный фактор» частиц наполнителя, начиная с наноразмерного уровня до 1600 нм, оказывает заметное влияние на основные физико-механические свойства полимерных композитов.

Считается общепринятым, что наноразмерная область для частиц наполнителя формируется в пределах до 105 нм. С целью изучения селективного влияния размера частиц наполнителя на свойства полимерного композита необходимо было сперва исключить влияние других компонентов смеси, потому что для улучшения смачиваемости и совместимости наполнителя с полимерной матрицей обычно используют различные ингредиенты, поверхностно-активные вещества и аппреты, влияние которых существенным образом сказывается на повышении прочностных и других физико-химических показателей композитных материалов [5, 6].

В данном случае рассматривается влияние аппрета (АПЭТОКС) на основные показатели композитов на основе ПП и КТЛ. Для проведения последовательного и поэтапного исследования свойств композитов представлялось интересным вначале рассмотреть влияние размера частиц КТЛ на свойства композитов в отсутствие аппрета.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния концентрации и размера частиц КТЛ на основные физико-механические свойства ПП. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что с уменьшением размера частиц наполнителя наблюдается закономерный рост прочностных характеристик. При этом во всех случаях для относительно грубодисперсных наполнителей с размером частиц от 150 до 6000 нм наиболее высокие значения разрушающего напряжения наблюдаются у образцов с 10 % масс. содержанием КТЛ. При этом независимо от размера частиц КТЛ, модуль упругости при изгибе постоянно растет с увеличением концентрации наполнителя. Наилучшие результаты по разрушающему напряжению достигаются у нанокompозитов ПП + 5 % КТЛ. Характерно, что если для грубодисперсных наполнителей максимальное значение разрушающего напряжения достигается при 10 % масс. концентрации КТЛ, то у нанокompозитов – при 5 % масс. его содержания. Все это свидетельствует в пользу того, что чем меньше размер частиц наполнителя, тем меньшее его количество требуется для достижения максимальной прочности.

Есть основания полагать, что наночастицы еще в расплаве полимерной матрицы могут оказывать влияние на процесс формирования гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе охлаждения или кристаллизации образуют мелкосферолитные надмолекулярные образования, которые, как известно, напрямую способствует получению нанокompозитов с улучшенными прочностными свойствами [7].

Важным обстоятельством является также то, что, в противовес общепринятым представлениям, введение КТЛ в состав ПП сопровождается резким повышением ПТР образцов. Особенно существенный рост текучести расплава проявляется у образцов с наноразмерными частицами наполнителя. Для выяснения причин существенного роста ПТР композитов нами был проведен рентгенофазовый анализ КТЛ, который показал, что в составе КТЛ имеется около 12 % масс. каолинита или наноглины. Известно, что каолинит имеет слоистую структуру и характеризуется тем, что в результате смешения и термомеханического воздействия на расплав полимерного композита происходит интеркаляция макроцепей в межслоевое пространство с последующим распадом слоев, т.е. «экзофоллирование» наноглины на более мелкие части [8, 9]. Есть основания полагать, что распад наноглины в составе КТЛ приводит соответственно к уменьшению размера агломератов и первичных ориентированных структур в расплаве, предопределяющих сравнительно высокую текучесть нанокompозитов. Существует также мнение, что в межслоевом пространстве наноглины возможно наличие полярных жидкостей (глицерина), обменных катионов или анионов, или поверхностно-активных веществ, которые после распада слоев структур на более мелкие способны мигрировать в полимерную матрицу в качестве смазки с последующим существенным улучшением скорости течения нанокompозитов [8].

Таблица 1. Влияние концентрации и размера частиц КТЛ на основные физико-механические свойства полимерных композитов на основе ПП.

№№	Состав композита ПП+КТЛ, %масс	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Размер частиц наполнителя, нм	ПТР г/10мин.
1	ПП	32,0	1400	–	6,71
2	ПП + 5	33,6	1425	600–1500	10,99
3	ПП + 10	34,8	1440	600–1500	11,43
4	ПП + 15	32,2	1465	600–1500	10,90
5	ПП + 20	27,9	1480	600–1500	9,35
6	ПП + 5	34,2	1420	150–670	11,02
7	ПП + 10	35,3	1460	150–670	12,55
8	ПП + 15	34,0	1500	150–670	13,21
9	ПП + 20	30,2	1535	150–670	10,75
10	ПП + 5	38,1	1550	10–105	13,92
11	ПП + 10	37,3	1575	10–105	14,72
12	ПП + 15	36,2	1570	10–105	13,54
13	ПП + 20	32,4	1570	10–105	11,03

Для улучшения совместимости полимерной основы с частицами наполнителя обычно применяют аппреты на основе кремний-органических соединений. Органосиланы вступают в реакцию с поверхностными гидроксильными группами частиц наполнителя с образованием стабильных ковалентных связей и стабильного монослоя на их поверхности. Они наиболее эффективны на поверхности наполнителей с высокой концентрацией реакционно-способных гидроксидов [5, 9, 10]. В частности, наибольшей реакционной способностью по отношению к силанам обладают кремнезем, силикаты, оксиды и гидроксиды. В результате образования водородной связи с группами ОН силанола происходит его фиксация на поверхности наполнителя, не исключая возможности миграции. Ковалентная связь (силан-О-наполнитель) фактически закрепляет силан на поверхности наполнителя, способствуя формированию монослоя [5].

В связи с этим представлялось интересным рассмотреть влияние процесса аппретирования АПЭТОКС-ом поверхности вышеуказанных частиц КТЛ на физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП. В таблице 2 приводятся результаты исследования влияния аппрета и наноразмерных частиц КТЛ на физико-механические свойства нанокомпозитов. Из сопоставительного анализа данных, представленных в таблицах 1 и 2, можно установить, что введение аппрета на поверхность наноразмерных частиц КТЛ приводит к заметному изменению физико-механических характеристик нанокомпозитов на основе ПП + КТЛ + АПЭТОКС. Введение аппрета в состав ненаполненного ПП приводит к некоторому снижению прочностных свойств. Это объясняется тем, что в смеси ПП + АПЭТОКС аппрет играет своеобразную роль пластификатора, снижающего прочностные характеристики. Однако, в присутствии КТЛ аппрет, наоборот, способствует усилению прочностных свойств нанокомпозитов. При этом, концентрационная зависимость прочности проходит через максимум. Так, например, наиболее высокими прочностными свойствами (разрушающее напряжение – 43,9 МПа) характеризуются нанокомпозиты с 10 % масс. содержанием КТЛ и 1,0 % масс. – аппрета. При 2,0 % масс. содержания аппрета максимальное значение разрушающего напряжения, равное 40,8 МПа, сдвигается в область сравнительно высоких концентраций КТЛ (15%масс.). По-видимому, этот факт можно интерпретировать так, что для химического связывания больших количеств наполнителя с полимерной матрицей, соответственно, требуется более высокая концентрация аппрета. При этом, во всех случаях повышение концентрации КТЛ способствует постоянному и закономерному росту модуля упругости при изгибе.

Таблица 2. Влияние концентрации АПЭТОКС и размера частиц КТЛ с размером 10–105 нм на основные физико-механические свойства полимерных композитов на основе ПП.

№ №	Состав композита ПП+КТЛ +АПЭТОКС, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР г/10мин.
1	ПП+0.5ап	32,0	1390	6,89
2	ПП+5КТЛ+0.5ап	37,9	1580	8,15
3	ПП+10КТЛ+0.5ап	38,9	1610	8,92
4	ПП+15КТЛ+0.5ап	38,2	1665	8,03
5	ПП+20КТЛ+0.5ап	36,7	1685	7,76
6	ПП+1ап	31,3	1380	7,22
7	ПП+5КТЛ+1ап	37,8	1595	7,94
8	ПП+10КТЛ+1ап	43,9	1645	8,10
9	ПП+15КТЛ+1ап	42,7	1715	7,78
10	ПП+20КТЛ+1ап	39,8	1820	7,34
11	ПП+2.0ап	30,2	1365	7,57
12	ПП+5КТЛ+2.0ап	34,7	1525	8,13
13	ПП+10КТЛ+2.0ап	39,6	1630	8,06
14	ПП+15КТЛ+2.0ап	40,8	1740	7,62
15	ПП+20КТЛ+2.0ап	37,9	1835	7,11

Для удобства АПЭТОКС в таблице будет записан как ап.

Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что концентрация аппрета и наполнителя оказывает существенное влияние на ПТР образцов. Так, например, анализируя данные, представленные в таблицах 1 и 2, можно установить, что введение аппрета в состав нанокомпозита приводит к некоторому снижению их ПТР. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как свидетельствует о том, что аппреты способствуют повышению адгезии на границе раздела «полимер-аппрет-наполнитель». Это происходит в результате химического связывания неорганической компоненты аппрета ($-\text{Si}-\text{OH}$) с гидроксильными группами металлов на поверхности наночастиц КТЛ и физико-химического взаимодействия макроцепей ПП с органическими звеньями АПЭТОКСа. Несмотря на это, величина ПТР для нанокомпозитов всегда остается выше, чем у ненаполненного ПП. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что разработанные аппретированные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в различных областях техники и технологии.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что введение аппрета (АПЭТОКСа) в состав нанокомпозитов ПП+КТЛ благоприятно сказывается на улучшении их основных физико-механических характеристик. Становится очевидным, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают композиты ПП с наноразмерными частицами наполнителя. Наличие в составе природного КТЛ наноглины способствует существенному улучшению реологических характеристик нанокомпозитов. Это происходит в результате интеркаляции макроцепей в коридоры межслоевого пространства с дальнейшим их экслоинированием и вытеснением поверхностно-активных смазывающих веществ в полимерную матрицу, что положительно сказывается на реологии нанокомпозитов. Вместе с тем установлено, что АПЭТОКС способствует улучшению прочностных характеристик нанокомпозитов при сохранении на достаточно удовлетворительном уровне реологических особенностей течения расплава. Результаты проведенных исследований позволяют считать, что аппретированные нанокомпозиты – гибридные полимер-неорганические материалы – представляют определенный практический интерес для получения на их основе высококачественных конструкционных изделий специального назначения.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс, в сб.: Наполнители полимерных материалов, МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983, с.147–157.
3. Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н. и др. Нанокомпозиты на полимерной основе. //Вестник инженерной академии Украины, 2013, №3–4, с.202–205.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С. и др. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, 2016, №1–2, с.49–57.
5. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов. // Полимерные материалы, 2008, №3, с.4–14.
6. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т. и др. Металл-полимерные нанокомпозиты на основе различных полиолефиновых матриц. // Перспективные материалы, 2008, декабрь, вып.6, ч.2. с.207–212.
7. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. № 3(7). с. 27–35.
8. URL <http://www.mining-enc.ru/m/montmorillonit/>
9. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. и др. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве. // Пластические массы, 2013, №5, с.39–43.
10. Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. // «Евразийский союз ученых», Москва, 2016, №6(27), с.112–118.

Влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2

The effect of granules of FPS-S polystyrene on the properties of PPU-240-2 rigid PU foam

М.П. ПАСЕЧНИК, А.А. ДОРОФЕЕВ

M.P. PASECHNIK, A.A. DOROFEEV

Российский Федеральный Ядерный центр – ВНИИ Экспериментальной Физики (РФЯЦ–ВНИИЭФ) г. Саров Нижегородской обл.,
Россия

Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center – All – Russia Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny
Novgorod Region

dorofeev@astra.vniief.ru

Исследовалось влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства пенополиуретана марки ППУ-240-2. Показано, что введение ПСВ-С в композицию ППУ-240-2 снижает температуру, развивающуюся при вспенивании, увеличивает плотность материала, замена части гранул ПСВ-С на подвспененные приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала.

The effect of FPS-S polystyrene granules on the properties of PPU-240-2 polyurethane foam was investigated. It is shown that addition of FPS-S in the composition of PPU-240-2 reduces the temperature that develops during foaming and increases the density of the material. Replacing part of the FPS-S granules with partially foamed ones leads to a more uniform distribution of the granules over the surface of the foam.

Ключевые слова: пенополиуретан, невспененные гранулы ПСВ-С, подвспененные гранулы ПСВ-С, температура, плотность

Keywords: foamed polyurethane, unexpanded grains of FPS-S, partially foamed grains of FPS-S, temperature, density

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-35-38

Пенополиуретан (ППУ) – легкий и прочный материал, имеющий жесткую ячеистую структуру, благодаря которой обладает низким коэффициентом теплопроводности и более высокой прочностью в сравнении с другими теплоизоляционными материалами [1]. А благодаря хорошим демпфирующим свойствам ППУ нашел свое применение в качестве фиксирующего материала. Именно поэтому пенополиуретан марки ППУ-240-2 используется для герметизации поврежденных – фиксации поврежденных контейнеров с экологически опасными материалами. Поврежденный контейнер с экологически опасными материалами помещается в транспортировочный модуль. Фиксация проводится путем заполнения жидкой композицией ППУ пространства между внутренней поверхностью модуля и внешней поверхностью контейнера с экологически опасными материалами. Для обеспечения безопасной транспортировки поврежденных контейнеров до мест обезвреживания или уничтожения отвержденный пенополиуретан должен обладать пределом прочности при сжатии не менее 0,2 МПа [2].

Ранее было установлено, что в результате экзотермической реакции, проходящей при вспенивании и отверждении материала, в массе ППУ развивается высокая температура (более 150°C) [2]. Высокая температура может привести к несанкционированным воздействиям на содержимое контейнера, в результате чего может возникнуть аварийная ситуация.

После доставки до мест обезвреживания контейнеров, зафиксированных пенополиуретаном, необходимо обеспечить удаление фиксирующего материала с использованием подручных механических средств. Процесс расфиксации может потребовать значительных временных затрат, так как при проведении фиксации жидкая композиция ППУ заполняет зазоры величиной менее 1 мм. Проникновение композиции в столь мелкие зазоры способствует увеличению площади контактной поверхности между пеноматериалом и внутренней поверхностью модуля. Это в свою очередь приводит к увеличению времени и сил, затрачиваемых на разборку поврежденных контейнеров.

Снизить температуру, развивающуюся при вспенивании ППУ, можно за счет введения наполнителей, при этом температура, развивающаяся в массе пенополиуретана, будет расходоваться на прогрев компонентов наполнителя. Ранее было исследовано влияние таких наполнителей как зольные микросферы, фенольные микросферы, алюминиевая пудра и речной песок [3]. Проведенная работа показала, что введение наполнителя приводит при незначительном увеличении плотности пеноматериала к снижению температуры, развивающейся при вспенивании ППУ, на 25% [4].

Однако при этом разборка зафиксированного контейнера по-прежнему занимала большое количество времени, так как осуществлялась с использованием подручных механических средств.

Для ускорения и облегчения процесса разборки были проведены исследования возможности размягчения или частичного разрушения жесткого пенополиуретана под действием растворителя. Было предложено вводить в жидкую композицию ППУ наполнитель, который снижал бы температуру при вспенивании ППУ, и разрушался бы под действием растворителя. В качестве такого наполнителя были использованы гранулы полистирола вспенивающегося ПСВ-С, содержащего газообразователь.

Предполагалось, что при введении гранул полистирола в композицию ППУ большая часть тепла, развивающегося в результате экзотермической реакции компонентов, будет расходоваться на подвспенивание гранул ПСВ-С. В результате температура, развивающаяся в пеноматериале, будет снижаться [5].

В данной работе исследовалось влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства пенополиуретана ППУ-240-2.

Исследования влияния гранул ПСВ-С на температуру, развивающуюся при фиксации в массе ППУ, проводились при вспенивании и отверждении заготовок пенополиуретана.

Рецептура композиции пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ-С, представлена в таблице 1.

Компонент А представляет собой смесь полиэфира и специальных добавок. Компонент Б – полиизоцианат стандартной марки.

Таблица 1. Рецептура композиции ППУ-240-2.

Исходные компоненты	Количество
Компонент А, г	150
Компонент Б, г	180
Гранулы ПСВ-С, % масс.	0-55

Концентрация 55 % масс. гранул ПСВ-С для пенополиуретановой композиции является технологическим пределом – концентрацией, при которой композиция теряет текучесть.

Изготовление заготовок пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ-С, осуществлялось по следующей методике. В навеску компонента А вводилась навеска гранул ПСВ-С и перемешивалась вручную в течение 30 секунд. Затем в полученную смесь вводилась навеска компонента Б и перемешивалась вручную в течение 60 секунд. Вспенивание и отверждение композиции осуществлялись в ограничительной форме в комнатных условиях. После смешения компонентов и заливки в ограничительную форму проводился контроль температуры, развивающейся в процессе свободного вспенивания и отверждения композиции. С этой целью устанавливалась термопара на уровень, составляющий примерно 1/2 от высоты формы. После получения заготовок и выдержки их в комнатных условиях в течение 24 часов определялась плотность заготовок.

Результаты измерения температуры при вспенивании и плотности заготовок ППУ, содержащих гранулы ПСВ-С, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Температура при вспенивании и плотность заготовок ППУ, содержащих гранулы ПСВ-С.

Содержание гранул ПСВ-С, % масс	Температура при вспенивании ППУ, °С	Плотность заготовок ППУ, кг/м³
0	141	66
10	139	85
20	123	89
30	103	91
35	97	92
40	86	104
45	91	98
50	85	115
55	78	139

Графически результаты измерения температуры при вспенивании ППУ, содержащего гранулы ПСВ-С, представлены на рисунке 1.

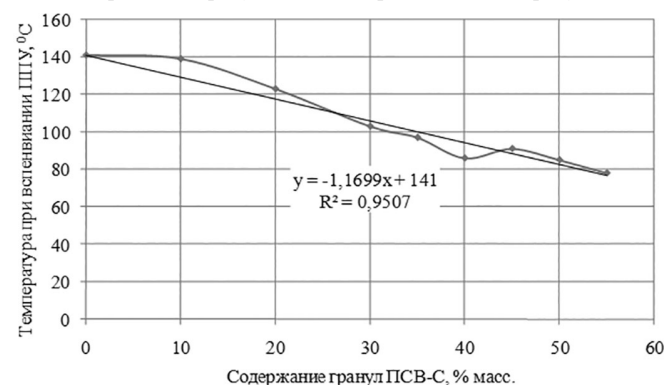


Рис. 1. Зависимость температуры при вспенивании ППУ от содержания гранул ПСВ-С.

Из рисунка 1 видно, что введение от 0 до 55 % масс. гранул ПСВ-С снижает температуру при вспенивании пенополиуретана на 63°С, со 141°С до 78°С.

На рисунке 2 представлен график зависимости плотности заготовок ППУ от содержания гранул ПСВ-С.

Из графика видно, что введение в композицию ППУ гранул ПСВ-С от 0 % масс. до 55 % масс. приводит к увеличению плотности получаемых заготовок на 73 кг/м³, от 66 кг/м³ до 139 кг/м³.

При проведении экспериментов было обнаружено, что введенные гранулы ПСВ-С в композицию ППУ концентрируются и вспениваются в центре заготовки, где развивается наибольшая температура. На рисунке 3 приведена фотография, на которой изображена заготовка пеноматериала, содержащего 40 % масс. гранул ПСВ-С, в разрезе.

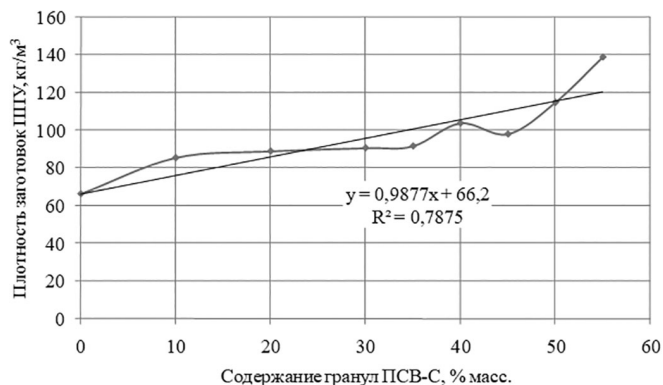


Рис. 2. Зависимость плотности заготовок ППУ от содержания гранул ПСВ-С.



Рис. 3. Заготовка пеноматериала, содержащего 40 % масс. гранул ПСВ-С.

В целях облегчения и ускорения процесса разборки необходимо, чтобы гранулы ПСВ-С находились на поверхности пеноматериала, для прямого контакта с растворителем. Этого можно достичь при введении в композицию ППУ частично подвспененных гранул ПСВ-С, которые за счет своей легкости будут всплывать на поверхность материала, подвспениваясь при температуре, развивающейся в массе ППУ.

Подвспенивание гранул выполнялось погружением малыми порциями 30–40 граммов в кипящую воду на 9 секунд. Этого времени достаточно, чтобы гранулы подвспенились, и не утратили способность поглощать тепло. Подвспененные гранулы высушивались в комнатных условиях в течение суток. После сушки гранулы просеивались и отбирались фракции ≥ 2 мм. Выбор такой фракции обуславливается тем, что подвспененные гранулы ПСВ-С диаметром 2 мм и более содержат большее количество изопентана по сравнению с гранулами меньшего диаметра. На рисунке 4 представлены фотографии невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С.

Таблица 3. Параметры рецептур наполнителя.

Параметры	Рецептура №					
	1	2	3	4	5	7
Концентрация наполнителя, % масс.	0	10	20	30	40	50
Концентрация невспененных гранул ПСВ-С, % масс.	—	70	70	70	70	70
Концентрация подвспененных гранул ПСВ-С, % масс.	—	30	30	30	30	30
Размеры гранул, мм	—	>2	>2	>2	≥ 2	≥ 2

Максимально возможное соотношение невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С в наполнителе для введения в композицию ППУ составляет 70 и 30 % масс. соответственно. При введении в наполнитель подвспененных гранул более 30 % масс. композиция наполненного ППУ теряет текучесть. В таблице 3 представлены параметры рецептур наполнителя.

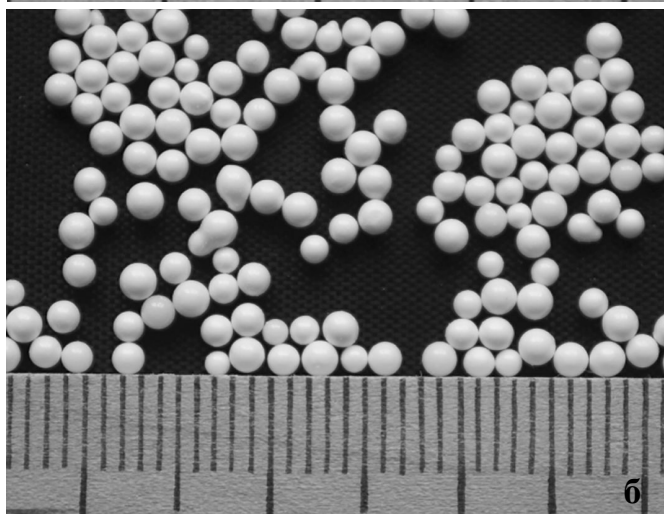
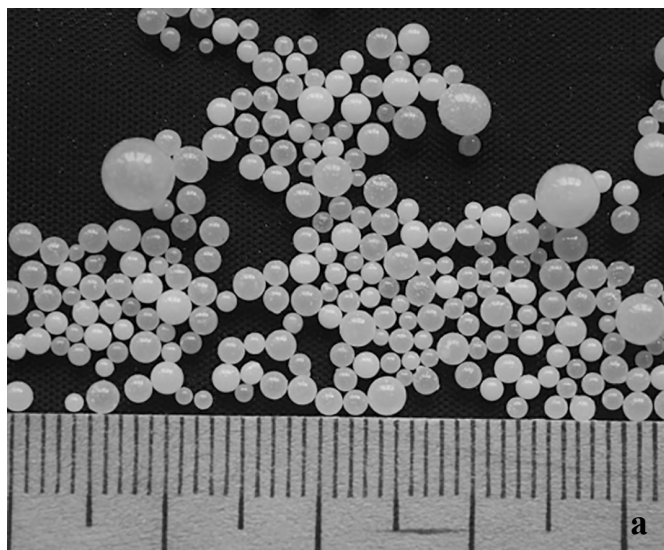


Рис. 4. Гранулы ПСВ-С: а) невспененные гранулы ПСВ-С, б) подвспененные гранулы ПСВ-С в течение 9 с.

Максимально возможная концентрация ПСВ-С в композиции ППУ-240-2 с соотношением невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С – 70 и 30 % масс. соответственно, равна 40 % масс. Такие концентрации являются технологическим пределом. При введении ПСВ-С с большей концентрации подвспененных гранул композиция теряет текучесть.

Изготовление заготовок ППУ, содержащих подвспененные и невспененные гранулы ПСВ-С, осуществлялось по методике, приведенной выше. В процессе вспенивания и отверждения проводился контроль температуры, развивающейся при вспенивании пенополиуретана. Результаты измерения температуры при вспенивании и плотности заготовок ППУ, содержащих рассматриваемые наполнители, представлены в таблице 4.

Графическая зависимость максимальной температуры, развивающейся при вспенивании ППУ-240-2, от содержания наполнителя, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С в соотношении 70 % масс. и 30 % масс., представлена на рисунке 5.

Из графика видно, что введение в композицию ППУ наполнителя, состоящего из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С в концентрации от 0 % масс. до 40 % масс., приводит к снижению температуры, развивающейся в ППУ, на 40°C, с 141°C до 101°C.

После получения заготовок и выдержки их в комнатных условиях в течение 24 часов проводилось определение плотности заготовок. Значения плотности получаемых заготовок приведены в таблице 4.

Таблица 4. Температура при вспенивании и плотность заготовок ППУ, содержащих рассматриваемые наполнители.

Характеристики	Рецептура №					
	1	2	3	4	5	7
Концентрация наполнителя, % масс.	0	10	20	30	40	50
Содержание невспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	70	70	70	70	70
Содержание подвспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	30	30	30	30	30
Температура в центре пеноблока, °C	141	139	119	102	101	–
Плотность заготовки ППУ, кг/м³	66	76	85	117	94	–

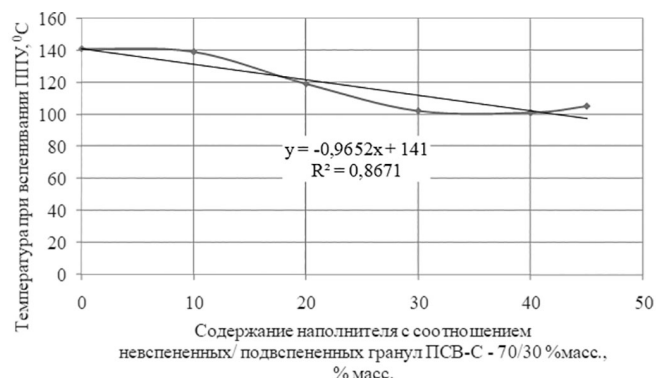


Рис. 5. Зависимость температуры при вспенивании ППУ от содержания наполнителя с соотношением невспененных/ подвспененных гранул ПСВ-С – 70/30 % масс.

На рисунке 6 представлен график зависимости плотности заготовок ППУ от содержания наполнителя, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С в соотношении 70 % масс. и 30 % масс.

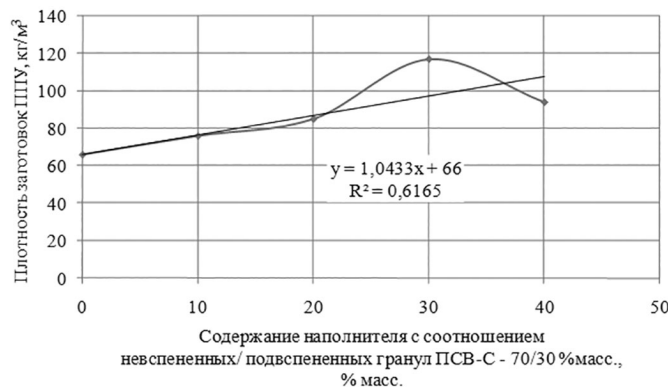


Рис. 6. Зависимость плотности заготовок ППУ от содержания наполнителя с соотношением невспененных/ подвспененных гранул ПСВ-С – 70/30 % масс.

Из рисунка видно, что введение наполнителя от 0 % масс. до 45 % масс., состоящего из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С, приводит к увеличению плотности получаемых заготовок на 41 кг/м³, от 66 кг/м³ до 107 кг/м³.

Показанные на рисунках 1, 2, и 5 линии тренда адекватно описывают линейные зависимости свойств пенопласта от содержания гранул ПСВ-С в композиции для уровня значимости 95%. [7].

На рисунке 7 приведена фотография, на которой изображена заготовка пеноматериала, содержащего 30 % масс. наполнителя, состоящего из 70 % масс. невспененных и 30 % масс. подвспененных гранул ПСВ-С, в разрезе.

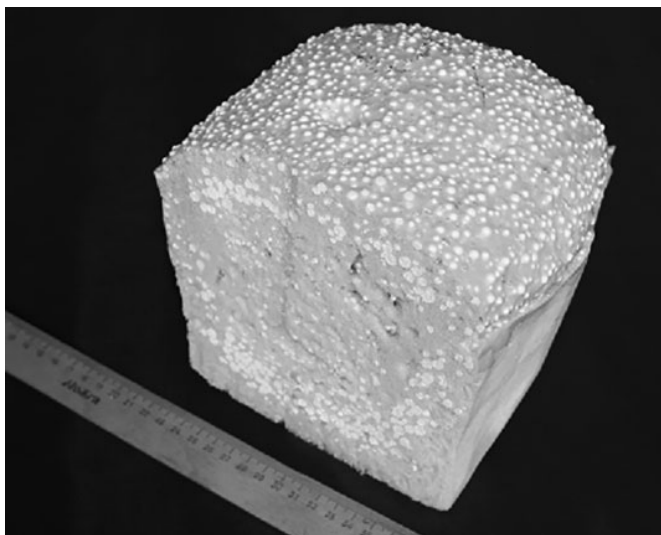


Рис. 7. Заготовка пеноматериала, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С.

Из рисунка видно, что невспененные гранулы ПСВ-С концентрируются и вспениваются за счет поглощения тепла, развивающегося при вспенивании пеноматериала, в центре заготовки, где развивается наибольшая температура, а вводимая часть подвспененных гранул всплывает на поверхность, тем самым, способствуя практически равномерному распределению гранул в пеноматериале.

Выводы

В результате проведенной работы по наполнению пенополиуретана гранулами ПСВ-С установлено, что:

- Верхние концентрационные пределы наполнения ППУ-240-2 гранулами ПСВ-С определяются технологическими ограничениями. Наибольшей концентрацией невспененных гранул ПСВ-С в композиции ППУ, при которой она превращается в пастообразную массу, является 55 % масс.
- Максимальная температура при вспенивании, развиваемая внутри материала, снижается со 141°C – чистый пенополиуретан до 78°C – ППУ-240-2, наполненный 55% масс. гранулами ПСВ-С.
- Плотность материала возрастает с 66 кг/м^3 – чистый ППУ-240-2 до 139 кг/м^3 – пенополиуретан, наполненный 55% масс. гранулами ПСВ-С.
- Введенные невспененные гранулы ПСВ-С в композицию ППУ концентрируются и вспениваются в центре заготовки, где развивается наибольшая температура.
- В целях облегчения и ускорения процесса разборки для прямого контакта с растворителем необходимо, чтобы гранулы ПСВ-С находились на поверхности пеноматериала.
- Замена части гранул на подвспененные в композиции ППУ приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала.

- Максимально возможное соотношение невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С для введения в композицию ППУ составляет 70 и 30 % масс. соответственно.
- Максимально возможная концентрация наполнителя с соотношением 70 % масс. невспененных и 30 % масс. подвспененных гранул ПСВ-С составляет 40 % масс.
- Максимальная температура при вспенивании, развиваемая внутри материала, снижается со 141°C – чистый пенополиуретан до 101°C – ППУ-240-2, содержащий наполнитель, состоящий из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С.
- Плотность материала возрастает с 66 кг/м^3 – чистый ППУ-240-2 до 107 кг/м^3 – пенополиуретан, содержащий наполнитель, состоящий из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С.

Таким образом, введение гранул ПСВ-С в композицию ППУ-240-2 снижает температуру, развивающуюся в процессе вспенивания, увеличивает плотность материала, замена части гранул ПСВ-С на подвспененные приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала. Полученные результаты показывают, что пенополиуретан марки ППУ-240-2, наполненный гранулами ПСВ-С, может быть использован в качестве фиксирующего материала для фиксации поврежденных контейнеров с экологически опасными материалами [6].

Литература

1. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1963. – 470 с.
2. Пат. 2309860 РФ, МПК G21F 5/00, B65D 88/22. Способ безопасной транспортировки поврежденных объектов с экологически опасными материалами и композиция отверждающегося материала для фиксации этого объекта. Э.В. Быкова, П.Ю. Блинные, А.А. Дорофеев, Г.Х. Коршунова, С.Н. Силева. Оpubл. 10.11.2007. Бюлл. № 31.
3. Пасечник М.П., Быкова Э.В., Дорофеев А.А. Пенополиуретан с различными наполнителями// Атом. 2009. № 44. С.21.
4. Пасечник М.П., Быкова Э.В., Дорофеев А.А. Влияние зольных микросфер на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2// Пластические массы. 2012. № 10. С. 35–39.
5. Павлов В.А. Пенополистирол. М.: Химия, 1973. – 45 с.
6. Пат. 2430437 РФ, МПК 9G21F 5/06, B65D 81/107. Способ получения демонтируемой сборки элементов устройства с экологически опасными материалами. М.П. Пасечник, Э.В. Быкова, А.А. Дорофеев, Г.Х. Коршунова, С.Н. Силева. № 2010118263/07. Заявл. 05.05.2010. Оpubл. 27.09.2011. Бюлл. № 27. Приоритет 05.05.2010. 10 с.
7. Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. – 232 с..

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии

Polymer composite materials based on quick cure epoxy resin for sports industry

Д.И. КОГАН, Л.В. ЧУРСОВА, Н.Н. ПАНИНА, Т.А. ГРЕБЕНЕВА,

Е.И. ГОЛИКОВ, Т.С. УТКИНА, Ю.А. БАТОРОВА

D.I. KOGAN, L.V. CHURSOVA, N.N. PANINA, T.A. GREBENEVA,

E.I. GOLIKOV, T.S. UTKINA, Y.A. BATOROVA

Препрег-СКМ, Москва, Россия

Prepreg-Advanced Composite Materials, Moscow, Russia

tanya_gta@mail.ru

В работе рассматриваются аспекты создания однокомпонентного быстроотверждаемого связующего марки ACM 1216, способного к формообразованию матрицы при невысоких температурах с коротким режимом отверждения, имеющего достаточно высокие прочностные и эксплуатационные характеристики.

Показаны перспективы создания полимерных композиционных материалов на основе быстроотверждаемых связующих для получения изделий спортивной индустрии.

The paper deals with aspects of creating a single-component, fast-curing binder ACM 1216, capable of forming a matrix at low temperatures with a short curing period, having high enough strength and performance characteristics.

The prospects for the development of polymeric composite materials based of quick cure binder for manufacture of sports industry products are presented.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, полимерные композиционные материалы, быстрое отверждение, спортивная индустрия.

Keywords: epoxy resin, polymer composite materials, quick cure, sport industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-39-42

Введение

Термореактивные эпоксидные связующие, состоящие, главным образом, из эпоксидных олигомеров и отвердителей, находят свое применение для создания различных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Пропитывая армирующие волокнистые наполнители, такие как углеродные или стеклянные волокна, а затем отверждаясь, они формируют межволоконный полимерный материал.

ПКМ на основе эпоксидных связующих и волокнистых наполнителей, характеризующиеся повышенными прочностными свойствами и весовым преимуществом перед другими конструкционными материалами, традиционно находят широкое применение в аэрокосмической промышленности и в других отраслях, где необходима высокая прочность, коррозионная стойкость и малый вес. Разработчики ПКМ в семидесяти случаях из ста при выборе реактопласта отдают предпочтение именно эпоксидным материалам, благодаря их превосходной адгезионной и усталостной прочности, высокому модулю упругости, большим возможностям модификации композиций с целью регулирования и оптимизации эксплуатационных и технологических характеристик, минимальной ползучести и усадке, а также относительной простоте переработки в конечное изделие.

В производстве композитов технология формования препрегов (предварительно пропитанных связующим волокнистых наполнителей) занимает основное место, так как обеспечивает получение высокопрочных композиционных материалов с пониженной пористостью и стабильными физико-механическими свойствами [1]. Препреговые технологии более шестидесяти лет применяют при создании аэрокосмических конструкций по всему миру, они также позволяют создавать новые поколения скоростных поездов, морских и речных судов. Однако многие отрасли индустрии только сейчас начали открывать для себя преимущества армированных волокном композитов по сравнению с обычными материалами. Последние достижения в области технологии эпоксидных связующих позволяют получать препреги, не требующие пониженной температуры хранения, характеризующиеся более длительным

сроком годности и формующиеся при более низких температурах по безавтоклавным технологиям. Более широкий выбор волокнистых армирующих наполнителей и эпоксидных связующих в настоящее время дает огромные возможности для создания разнообразных ПКМ по препреговой технологии.

Инновации в области технологий получения ПКМ были успешно применены для создания изделий, используемых в спортивной отрасли и для отдыха: теннисные и бадминтонные ракетки, бейсбольные биты, корпуса каноэ, лыжи и лыжные палки, рамы для велосипедов, доски для серфинга, клюшки для гольфа и хоккея и др. До появления пластиков на основе волокнистых армирующих наполнителей в качестве материалов для изготовления спортивного инвентаря в основном использовали древесину, нержавеющую сталь и алюминиевые сплавы. По сравнению с этими материалами, композитные материалы имеют значительные преимущества: относительно низкую удельную массу; высокие физико-механические характеристики на изгиб, растяжение и сжатие; модуль упругости, оптимальный для спортивного инвентаря; хорошую амортизирующую способность к ударному воздействию; высокое сопротивление трению и истиранию; долговечность; а также широкие возможности для создания сложно-профильных конструкций. Одновременно создание прочных и легких ПКМ способствовало появлению новых видов спорта: флайборд, скайсерфинг, вингсьют и др. «Быстрее, выше, сильнее» – этот олимпийский девиз становится главной философией современной индустрии спортивных товаров.

Ведущими мировыми разработчиками и производителями материалов для изделий спортивного назначения в настоящее время являются Toray Industries Inc. (Япония), Teijin Limited (Япония), SGL Group (Германия), Hexion Inc. (США), El du Pont de Nemours and Company (США), Hexcel (США) и другие. Наиболее известными производителями композитных спортивных товаров являются: Aldila Inc. (США), Amer Sports (Финляндия), Jarden Composites (США), Fischer Sports GmbH (Австрия), Topkey Corporation (Тайвань) и Rossingol (Франция) [2].

Эпоксидные связующие и ПКМ в спорт-индустрии

Индустрия спортивных товаров требует использования экономически эффективных, высокотехнологичных материалов с повышенными прочностными характеристиками. Наиболее перспективными для создания таких ПКМ являются полимерные связующие на основе эпоксидных олигомеров дианового ряда (смолы на основе бисфенола А) и олигомеров на основе дифенилметана (бисфенола F) или их смесей. Эти смолы характеризуются относительно низкой стоимостью сырья, используемого для их синтеза, способностью отверждаться с помощью большого количества разнообразных сшивающих агентов как при комнатной, так и при повышенных температурах; возможностью образовывать материалы с относительно высокими прочностными характеристиками, химической инертностью ко многим агрессивным средам и коррозионной устойчивостью; возможностью применения разнообразных улучшающих добавок или модификаторов, позволяющих из базовых полимерных рецептур получать композиции практически любого желаемого уровня технологических и эксплуатационных свойств; значительно меньшей токсичностью среди соединений класса эпоксидных смол. Это все делает их отличными кандидатами для изготовления смоляной составляющей связующих для ПКМ в спортивной и рекреационной индустрии. При всех этих преимуществах, немодифицированные отвержденные связующие на основе эпоксидных олигомеров представляют собой достаточно хрупкие материалы, имеющие низкие деформационные показатели и ударостойкость. Модификация полимеров в настоящее время остаётся одним из приоритетных направлений развития отрасли полимерного материаловедения. Однако, несмотря на высокий уровень проработанности этой проблемы, пока неизвестны способы моделирования и надежного прогнозирования свойств полимеров в процессах модификации, позволяющие создавать материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Модификаторы, встраиваясь в трехмерную сетку, могут увеличивать межузловое расстояние в отвержденной системе за счет большей молекулярной массы, обеспечивая более свободное движение поперечно сшитой структуры под действием приложенных усилий, а в некоторых случаях повышать плотность поперечных связей за счет большего числа функциональных групп по сравнению с основным олигомером. Все это способствует снижению собственной эпоксидным матрицам хрупкости, приданию повышенных свойств статической прочности и ударостойкости изделиям из армированного волокном композитного материала. При создании эпоксидных связующих с повышенным показателем ударной вязкости, являющимся одним из определяющих факторов при выборе материала изделия в спортивной индустрии, в качестве модификаторов применимы термопластичные материалы, растворимые в эпоксидном олигомере, например, поливинилформальдегидные, поливинилбутиральные смолы, фенокисмолы, поливиниловый спирт, поливинилпирролидоновая смола, стирольные блочные сополимеры, состоящие из стирол-бутадиен-метилметакрилата (SBM), бутадиен-метилметакрилата (BM) и метилметакрилат-бутадиен-метилметакрилат (MBM), каучуки и др.

В последнее время специалистами по полимерным материалам большое внимание уделяется проблеме создания однокомпонентных эпоксидных связующих, перерабатываемых по препреговой технологии, в которых отвердитель диспергирован в эпоксидном олигомере и неактивен или малоактивен в процессе хранения при комнатной температуре. Главная проблема, возникающая при решении этой задачи, – высокая температура, необходимая для отверждения таких композиций, или достаточно длительная выдержка при повышенной температуре. Интенсификация процессов переработки эпоксидных полимеров в ПКМ невозможна без использования быстроотверждаемых при невысоких температурах переработки однокомпонентных связующих. С экономической точки зрения при получении изделий из ПКМ желательно, чтобы цикл формования был как можно короче, а температура отверждения меньше. В нашей стране и за рубежом проводятся многочисленные научные исследования в этой области. Проблема ограниченной возможности использования быстроотверждающихся систем заключается в том, что обычно при сокращении времени отверждения и снижении температуры уменьшаются прочностные показатели и теплостойкость получаемых полимеров и ПКМ на их основе. Создание однокомпонентных быстроотверждаемых связующих, способных к формообразованию матрицы при невысоких температурах и без длительного режима отверждения, имеющих достаточно высокие прочностные и эксплуатационные характеристики, является одной из приоритетных задач современного полимерного материаловедения.

Для того, чтобы сократить время цикла и температуру отверждения, кроме основного отвердителя, связующее часто содержит один или несколько ускорителей отверждения (катализаторов). Многокомпонентные смеси химических веществ, способных к взаимодействию с оксидными функциональными группами, называют комплексными каталитическими отверждающими системами. Кинетические параметры отверждения связующего, обуславливаемые комплексной каталитической отверждающей системой, определяют режим формования конечного изделия и дают возможность создания однокомпонентных эпоксидных композиций с длительной жизнеспособностью.

В качестве катализаторов обычно используют третичные амины, аминамфенолы и их соли (фенольные основания Маниха), производные мочевины или имидазола, кислоты Льюиса и их комплексы с основаниями, сульфонатные соединения и т.п. С целью снижения чрезмерной активности выбранного катализатора часто прибегают к использованию его в виде микрокапсул со снижающими активность оболочками. В качестве отвердителя можно использовать латентные составы, выбранные из ряда: дициандиамид, цианамиды, гидразиды многоосновных кислот, триазолы, триазины, соли металлов органических кислот, продукты взаимодействия аминов и органических кислот, соли аминов с кислотами, ангидридами и другими соединениями, производные фосфазенов, соединения бора и др.

Создаваемые современные промышленные эпоксидные связующие обеспечивают желаемые показатели – относительно невысокую температуру, короткое время отверждения и повышенные эксплуатационные характеристики (табл. 1) [3, 4].

Таблица 1. Быстроотверждаемые однокомпонентные эпоксидные связующие.

Марка связующего	Разработчик	Жизнеспособность при температуре 23°C, суток	Режим отверждения	Температура стеклования, T_g , °C
XMTR 750 (RTM)	Cytec Industries Industrial Materials	4	120–130°C – 3,0–5,0 мин	140
XMTM710 (препрег)			130–150°C – 5,0 мин	145
HexPly® M52 (препрег)	Hexcel	24	120°C – 15,0 мин 140°C – 10,0 мин	125
HexPly M77 (препрег)		42	150°C – 2,0 мин	130
HexPly EH04 (препрег)		30	138°C – 2,0 мин	130
RP-570 (препрег)	PRF Composite Materials	30	140°C – 4,0 мин	140
G83C (препрег)	Toray	30	149°C – 20,0 мин	160
Epikote Resin TRAC 06400	Hexion	30	130°C – 1,5 мин	130
TenCate E732	Advanced Composites	14	160°C – 4,0 мин	170
ACM 1216	АО «Препрег-СКМ»	60	130°C – 20,0 мин	135

Для описания таких быстроотверждающихся полимерных связующих и препрегов на их основе, наряду с прилагательными «Quick cure», «Fast cure» и «Rapid cure», в последнее время стали использовать термин «Snap-Cure», заимствованный из терминологии клеевых композиций, который означает полное отверждение материала при сокращенном режиме формования, когда отверждение происходит за время менее одной минуты [5, 6].

Для создания быстроотверждающихся однокомпонентных эпоксидных композиций часто в связующее вводят расплав эпоксидных смол, предварительно частично прореагировавших с отвердителем (так называемые «прошедшие В-стадию отверждения»). Такой химический прием – с введением частично отвержденного олигомера в термореактивное связующее – может приводить к значительному сокращению жизнеспособности связующего в препреге при комнатной температуре, ускоренной потере его липкости и драпируемости, т.е. препрег становится хрупким. Кроме того, такие подшитые отвердителем расплавы эпоксидных систем являются дорогостоящими компонентами, так как их получение представляет собой многоступенчатый процесс, включающий плавление, смешение и частичное отверждение. Также необходим тщательный контроль степени отверждения олигомеров с целью хорошей воспроизводимости технологических свойств получаемых компонентов.

Таблица 2. Характеристики препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C).

Характеристика	Значение
Жизнеспособность при хранении при температуре 23°C, суток	60
Содержание связующего, %	36±1
Разброс связующего по поверхностной плотности препрега, г/м ²	4
Ширина препрега, мм	300

Известно, что отверждение эпоксидных систем – это автокаталитический и высокоэкзотермичный процесс, т.е. при образовании связи между функциональными эпоксидными группами и активными группами отвердителя выделяется тепло, сопровождающее начальный процесс реакционного сшивания. Это генерируемое тепло ускоряет реакцию отверждения, которая затем образует дополнительную тепловую энергию, ускоряя реакцию дальше, и так далее. В случае использования комплексной каталитической отверждающей системы, состоящей из отвердителей разных типов, активизирующихся при различных температурах, экзотерми-

ческая энергия, создаваемая реакцией, возникающей при низкой температуре, может быть использована для активации следующей энергетически недоступной реакции, для начала которой необходима более высокая температура. Использование такого химического приема способствует получению отвержденной полимерной матрицы, соизмеримой по свойствам с матрицами, сформированными при более высокой температуре [7–9].

Такая концепция была выбрана при создании однокомпонентного эпоксидного связующего марки ACM 1216 с ускоренным режимом отверждения (табл. 1) и препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C) на его основе (табл. 2) [10].

Возможность драпировки препрега из ткани саржа/полотно/сатин на основе связующего ACM 1216 при комнатной температуре без изменений поперечных и продольных нитей сохраняется, несмотря на ускоренный режим отверждения.

Таблица 3. Физико-механические характеристики ПКМ, изготовленного из препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C).

Характеристика	Значение
Температура стеклования, не менее, °C (DMA)	135
Содержание волокна в пластике (объемное), % (ASTM D 3171)	56
Степень отверждения, %	98
Предел прочности при изгибе по ГОСТ 25.604, МПа	1360
Модуль упругости при изгибе по ГОСТ 25.604, ГПа	120
Предел прочности при сжатии по ГОСТ 25.602, МПа	840
Модуль упругости при сжатии по ГОСТ 25.602, ГПа	120
Предел прочности при сдвиге методом короткой балки (ILLS) по ASTM D2344, МПа	83
Предел прочности при трехточечном изгибе по ГОСТ 25.604 (квazitропная укладка), МПа	740
Модуль упругости при трехточечном изгибе по ГОСТ 25.604 (квazitропная укладка), МПа	44

ДСК / (мВт/мг)

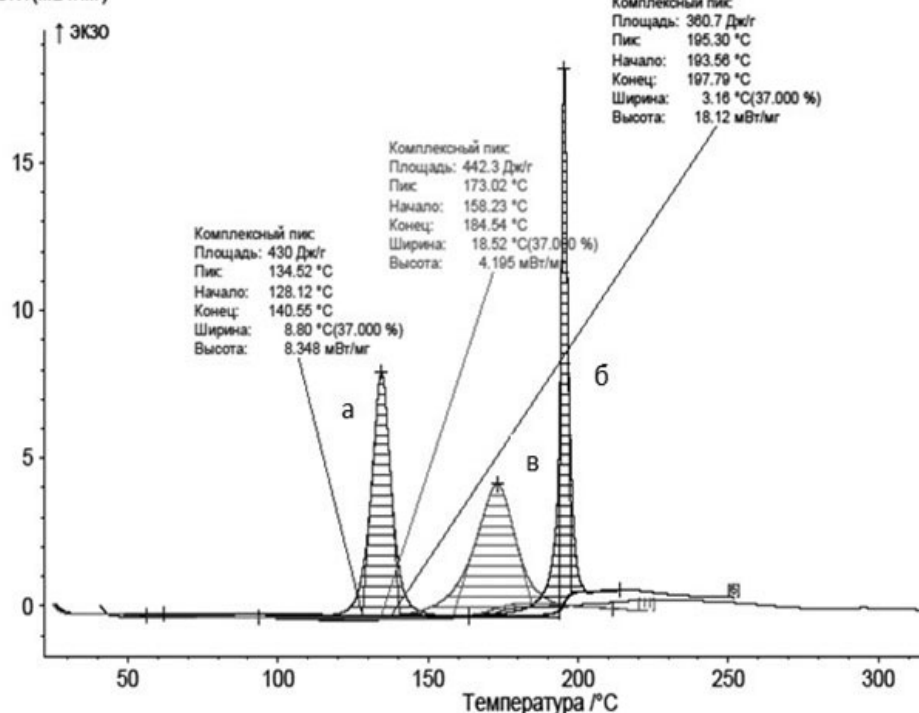


Рис. 1. Диаграмма ДСК процесса отверждения: а – образец смоляной составляющей связующего марки ACM 1216 с катализатором, входящим в состав комплексной отверждающей системы; б – образец смоляной составляющей связующего марки ACM 1216 с латентным отвердителем, входящим в состав комплексной отверждающей системы; в – образец связующего марки ACM 1216 с комплексной отверждающей системой. Условия съемки: атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин.

На рис. 1 изображены диаграммы ДСК отверждения эпоксидной смоляной составляющей связующего марки АСМ 1216 катализатором и латентным отвердителем, входящими в состав комплексной каталитической отверждающей системы: с более низкой температурой отверждения (реакция с катализатором) (рис. 1а) и с более высокой температурой отверждения (реакция с латентным отвердителем) (рис. 1б).

Из диаграммы видно, что начало реакции смоляной составляющей связующего с катализатором характеризуется более низкой температурой (120°C, кривая а, рис. 1), чем реакция смоляной составляющей связующего с латентным отвердителем (170°C, кривая б, рис. 1). Синергетический эффект влияния компонентов, входящих в комплексную отверждающую систему (катализатора и латентного отвердителя), на активность процесса отверждения связующего марки АСМ 1216 при нагревании проявляется в возможности снижения температуры отверждения до 120–130°C и времени отверждения до 20 минут (кривая в, рис. 1). Таким образом, при создании связующего марки АСМ 1216 была использована концепция переноса экзотермической энергии реакции взаимодействия связующего с катализатором, входящим в состав комплексной отверждающей системы, для получения отвержденной полимерной матрицы со свойствами, определяющимися реакцией с латентным отвердителем, но достигаемыми за короткое время отверждения (≤ 20 минут) и при более низкой температуре отверждения. Физико-механические характеристики ПКМ, изготовленного из препрега марки АСМ 1216 С100UD по ускоренному режиму формования (температура 130°C, 20 мин.), приведены в табл. 3.

Заключение

Следует отметить, что использованный алгоритм создания эпоксидного связующего «Snap-Cure» требует аккуратного выбора эпоксидных смол, катализаторов и отвердителей, так как сильная «экзотермия» реакции отверждения может привести к тому, что полимерная система «застекловывается» раньше, чем израсходуются все эпоксидные группы и степень отверждения в таком случае не будет превышать 65–70% [11]. Кроме того, велика опасность саморазогрева реакционной смеси и заброса температуры до пиковых значений, что может создать опасную ситуацию с точки зрения безопасности труда и пожарной безопасности при переработке связующего и препрега.

Однако если учесть особенности экзотермических процессов отверждения и воспользоваться опытом их регулирования, то возможно получение ПКМ на основе эпоксиполимеров по коротким и энергоэффективным режимам формования с комплексом высоких прочностных показателей и других свойств.

Литература

- Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов. // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.
1. Рынок спортивных композитов – глобальные прогнозы до 2021 года. URL: <http://basalt.today/2016/06/5270/>.
 2. Официальный сайт Composites World URL: <http://www.compositesworld.com/blog/post/jec-world-2017-show-report-part-1>.
 3. Sara Black. Epoxies continue to be developed for faster cure to meet automotive production rates. Automotive Composites: Thermosets for the Fast Zone. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/automotive-composites-thermosets-for-the-fast-zone>.
 4. On-bonder curing improves packaging productivity. URL: <http://electroiq.com/blog/2001/09/on-bonder-curing-improves-packaging-productivity>.
 5. Gorovaya T.A., Korotkov V.N. Quick cure of thermosetting composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1996. Vol. 27. №10. P. 953–960.
 7. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Изучение отверждения системы дициандиамида – эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 35–39.
 8. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Исследование механизма отверждения системы дициандиамида – эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 8. С. 2–12.
 9. Ткачук А.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Влияние состава комплексной каталитической системы отверждения дициандиамида – несимметричная мочевина на тепловой эффект реакции полимеризации эпоксидиановых олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 2–8.
 10. Баторова Ю.А., Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Уткина Т.С. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения // Современные проблемы химической науки и фармации: сб. материалов VI всероссийской конференции с международным участием. Чебоксары: Чуваш. Ун-та. 2017. с. 162–163.
 11. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия. 1989. 480 с.

Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения

Third generation aramid fibers Rusar NT for reinforcing organotextolites for aviation purposes

Г.Ф. ЖЕЛЕЗИНА¹, И.В. ТИХОНОВ², Т.Е. ЧЕРНЫХ², В.Г. БОБА², С.И. ВОЙНОВ¹

G.F. ZHELEZINA¹, I.V. TIKHONOV², V.G. BOVA², T.E. CHERNYKH², S.I. VOINOV¹

¹ ФГУП «ВИАМ», г. Москва, Россия FGUP «VIAM»

² ООО НПП «Термотекс», г. Хотьково, Россия ООО NPP «Termoteks»

jelezina@yandex.ru

Исследованы характеристики конструкционных органотекстолитов на основе арамидных волокон третьего поколения Русар НТ. Органотекстолиты, армированные тканью из нити Русар НТ 14,3 текс, обладают повышенной прочностью и стойкостью к поглощению влаги по сравнению с серийными органотекстолитами авиационного назначения.

Ключевые слова: органотекстолиты, арамидные волокна, влагопоглощение.

The characteristics of constructional organotextolites based on third generation aramid fibers Rusar NT are investigated. It is shown that organotextolites reinforced by textile made from 14,3 tex Rusar NT fibers have increased strength and resistance to moisture absorption, compared to serial aviation organotextolites.

Keywords: organotextolites, aramid fibers, moisture absorption.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-43-46

Введение

Конструкционные органотекстолиты, армированные тканями из арамидных нитей, широко применяются в авиационной технике для изготовления легких высокоресурсных конструкций: обшивок планера и несущих винтов вертолетов, обшивок закрылков, заливов и носков крыла самолетов и т.д. [1–2].

Арамидные органотекстолиты отличаются высокой стойкостью к механическому удару и баллистическому воздействию, что позволяет изготавливать из них экраны для защиты от пуль легкого ручного оружия, осколков взрывных устройств и разрушенных механизмов [3–6].

В период 2012–2017 гг. в авиационной технике внедрены новые органотекстолиты ВКО-19, ВКО-20, отличающиеся повышенными по сравнению с серийными материалами механическими и эксплуатационными характеристиками [7]. Ударо-, баллистически стойкий органотекстолит ВКО-20, использованный для изготовления деталей кожуха передней стойки шасси вертолета Ка-52, позволил решить проблему устойчивости обшивки к ударным волнам большой интенсивности, возникающим при эксплуатации вертолета. Герметичный органотекстолит ВКО-19 на основе безрастворного эпоксисульфонового связующего применен для изготовления воздуховодов самолета Ил-96-300ПУ.

Совершенствование арамидных органотекстолитов в соответствии с требованиями к перспективной авиационной технике – важная задача авиационного материаловедения [8–11]. Одно из направлений решения этой задачи – повышение прочностных характеристик и стойкости к поглощению влаги самих арамидных волокон.

Недостатком арамидных органоластиков считается повышенное по сравнению с угле- и стеклопластиковыми влагопоглощение, поскольку армирующие арамидные волокна, в отличие от стеклянных и углеродных, способны поглощать воду [12–15]. Определенные успехи в снижении влагопоглощения органоластиков (на 30–50%) были достигнуты в период 2000–2010 гг. при разработке органоластиков второго поколения Органит 12Т-Рус, Органит 16Т-Рус, Органит 18Т-Рус, ВКО-2ТБ на основе российских арамидных волокон Руслан взамен волокон СВМ. Тем не менее, проблема повышения влагостойкости органоластиков остается постоянно актуальной в связи с необходимостью эксплуатации со-

временной авиации в различных климатических условиях, включая теплый влажный климат и морские условия.

В настоящее время в России разработаны арамидные волокна третьего поколения Русар НТ на основе новых мономеров: хлорпарафенилендиамин (С1-п-ФДА) и хлордиаминобензанилида (С1-ДАБА). Использование новых мономеров в сочетании с ранее применяемым мономером диаминобензимидазолом (мономер М-2) для получения арамидных волокон позволило уменьшить в волокнообразующем полимере количество активных групп, способных адсорбировать молекулы воды, и тем самым повысить стойкость арамидных волокон к поглощению влаги. Для изготовления арамидных волокон Русар НТ разработан сухо-мокрый способ формирования, что также способствовало достижению более высоких показателей прочности и влагостойкости волокон Русар НТ за счет снижения дефектности их надмолекулярной структуры [16].

В таблице 1 представлены свойства арамидных волокон Русар НТ в сравнении со свойствами российских и зарубежных арамидных волокон [17]. По уровню свойств арамидные волокна Русар НТ не уступают зарубежным аналогам, а по модулю упругости и прочности при растяжении превосходят российские серийные волокна СВМ и Русар, выпускаемые предприятием АО «Каменскволокно».

Таблица 1. Свойства арамидных волокон российского и зарубежного производства.

Марка арамидных волокон, производитель	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Русар НТ ООО НПП «Термотекс»	5800–6000	165–175
СВМ ОАО «Каменскволокно»	3800–4000	110–120
Русар ОАО «Каменскволокно»	4500–5200	125–155
Кевлар (США)	3800–4200	140–160
Тварон (Япония, Голландия)	3800	125–135

Важное преимущество арамидных волокон Русар НТ перед серийными российскими волокнами СВМ и Руслан – «нейтральность» непосредственно после изготовления. Для волокон Русар НТ не требуется проведение специального процесса нейтрализации волокон, снижающего их свойства. Водородный показатель pH

водной вытяжки арамидных волокон Русар НТ составляет 6,0–8,0, ионы Cl^- и SO_4^{2-} в водной вытяжке отсутствуют. По коррозионной безопасности волокна Русар НТ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к армирующим наполнителям авиационных органоластиков.

Благодаря комплексу свойств (высокая прочность, стойкость к поглощению влаги, коррозионная безопасность и др.) новые арамидные волокна Русар НТ следует рассматривать как перспективные для армирования конструкционных органоластиков. При этом необходимо принимать во внимание, что в составе типовых конструкционных органотекстолитов авиационного назначения (Органит 7Т, Органит 10Т, Органит 12Т-Рус, Органит 18Т-Рус, ВКО-19 и др.) [18] используются тонкие ткани атласного переплетения (атлас 8/3, поверхностная плотность 80–90 г/м²) из нитей СВМ или Руслан линейной плотности 14,3 текс.

Использование тонких нитей позволяет получить требуемую конструкторами толщину монослоя органоластика (0,11–0,12 мм), а атласное переплетение нитей в ткани позволяет свести к минимуму их искривленность и обеспечить высокую прочность армирующих волокон в пластике.

Учитывая, что для изготовления органотекстолитов авиационного назначения требуются арамидные ткани специальных структур, необходимо решить следующие задачи в области армирующих наполнителей на основе нового арамидного волокна Русар НТ:

- разработать технологию изготовления текстильных нитей Русар НТ тонких номиналов 14,3 и 29,4 текс с высокими упруго-прочностными свойствами и необходимыми для ткачества технологическими характеристиками (крутка, замасливатель и т.д.);
- разработать технологию изготовления тонких армирующих тканей, позволяющую минимизировать повреждаемость и потери прочности нитей Русар НТ при ткачестве.

Целью данной работы является разработка и изготовление опытных армирующих наполнителей из арамидного волокна Русар НТ: текстильной нити линейной плотности 14,3 текс, ткани типового атласного переплетения, а также оценка эффективности новых арамидных волокон Русар НТ для армирования органотекстолита авиационного назначения. В статье приведены результаты исследования физико-механических свойств и влагостойкости опытных органотекстолитов, армированных тканью из арамидных волокон третьего поколения Русар НТ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Материалы и методика исследований

Объектами исследования являлись опытные конструкционные органотекстолиты, армированные тканью из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс. В качестве связующих для изготовления органотекстолитов использовали серийные эпоксидные связующие ЭДТ-69Н(М), ВСК-14-3, применяемые в производстве полимерных композитов авиационного назначения.

Нить Русар НТ линейной плотности 14,3 текс изготовлена предприятием ООО НПП «Термотекс» сухо-мокрым способом формования. Характеристики нити представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-механические показатели нити Русар НТ.

Наименование показателя	Значение
Линейная плотность, текс	14,3
Отклонение линейной плотности от номинальной, %	±5
Удельная разрывная нагрузка нити, сН/текс	250
Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	10
Механический модуль упругости комплексной нити, ГПа	165
Число кручений на 1 м нити, кр/м	50±10
Удлинение при разрыве, %	1,8
Влагопоглощение, не более %	2
рН водной вытяжки, ед.	6,5
Массовая доля замасливателя, %	1,2

Ткань из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс изготовлена в условиях предприятия ЗАО «КШФ «Передовая текстильщица». Характеристики ткани: переплетение – атлас 8/3, поверхностная плотность 87 г/м², число нитей на 10 см – 307 (по основе) и 280 (по утку).

Органотекстолиты для проведения исследований изготавливали из препрегов методом автоклавного формования. Для изготовления препрегов из раствора связующего ЭДТ-69Н(М) использовали пропиточную установку УПСТ-1000. Пропитку армирующей ткани расплавленным связующим ВСК-14-3 осуществляли на установке Coatema BL-2800, предназначенной для изготовления препрегов на основе пленочных и расплавленных связующих.

Совместимость арамидных волокон Русар НТ со связующими ЭДТ-69Н(М) и ВСК-14-3 оценивали путем сравнения реакционной способности связующих в свободном состоянии и в присутствии арамидных волокон (в препреге). Известно, что арамидные волокна, имеющие на поверхности активные химические группы, способны влиять на процесс отверждения некоторых полимерных связующих [20–22].

Реакционную способность связующих исследовали методами термического анализа: дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханическим анализом (ТМА). Исследования проводили на термоаналитической установке Mettler Toledo (Швейцария). Методом ДСК оценивали реакционную активность связующих и препрегов на их основе. Определяли следующие параметры процесса отверждения связующих и препрегов: температуру начала активной реакции отверждения T_0 , °С, температуру максимума реакции отверждения T_m , °С, тепловой эффект реакции отверждения DH , Дж/г. Для препрегов дополнительно рассчитывали тепловой эффект реакции отверждения в пересчете на 100% связующего $DH_{100\%}$, Дж/г, с учетом массовой доли связующего в препреге.

В табл. 3 показано, что параметры отверждения связующих ЭДТ-69Н(М) и ВСК-14-3 в свободном состоянии и в составе препрегов имеют близкие значения. Присутствие волокон Русар НТ не влияет на процесс отверждения связующих, что свидетельствует об их совместимости с данными связующими.

Таблица 3. Параметры процесса отверждения связующих ЭДТ-69Н(М) и ВСК-14-3.

Марка связующего	Состояние связующего	T_0 , °С	T_m , °С	D	$\Delta H_{100\%}$, Дж/г
ЭДТ-69Н(М)	без присутствия волокон	140	165	267	-
	в препреге	144	167	120	259
ВСК-14-3	без присутствия волокон	189	195	513	-
	в препреге	189	197	315	508

Влагопоглощение образцов органотекстолитов определяли взвешиванием в соответствии с ГОСТ 4650-80.

Механические испытания органоластиков проводили на испытательных машинах Тиратест-2200 и РКМ-50 в соответствии с ГОСТ 25.601-80 (предел прочности и модуль упругости при растяжении), ГОСТ 25.602-80 (предел прочности при сжатии), ГОСТ 25.604-82 (предел прочности и модуль упругости при изгибе).

Коэффициент реализации прочности арамидных волокон в органоластике рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{реал}} = \frac{\sigma_{\text{он}}^{\text{вол}}}{\sigma_{\text{эле.вол}}}$$

где $\sigma_{\text{он}}^{\text{вол}} = \frac{\sigma_{\text{он}}}{V_{\text{вол}}}$ – прочность арамидного волокна в органоластике;

$\sigma_{\text{эле.вол}}$ – прочность элементарного арамидного волокна;

$\sigma_{\text{он}}$ – прочность органоластика;

$V_{\text{вол}}$ – объемное содержание волокон в органоластике.

При расчете коэффициента реализации были сделаны следующие допущения: за прочность элементарного волокна принята прочность нити в микропластике, прочностью связующего пренебрегли ввиду его малого численного значения.

Таблица 4. Физико-механические свойства органотекстолитов.

Характеристики	Органотекстолит на основе ткани Русар НТ и связующего ЭДТ-69Н(М)	Органотекстолит Органит 12Т(М)-Рус на основе ткани Руслан и связующего ЭДТ-69Н(М)
Плотность, кг/м ³	1380–1390	1340–1380
Толщина монослоя, мм	0,11–0,12	0,11–0,12
Предел прочности при растяжении, МПа	930 / 900÷950	880 / 840÷900
Модуль упругости при растяжении, ГПа	42 / 41÷43	35 / 33÷37
Предел прочности при сжатии, МПа	210 / 200÷230	210 / 190÷220
Предел прочности при изгибе, МПа	570 / 560÷590	470 / 450÷500
Модуль упругости при изгибе, МПа	34 / 32÷35	25 / 22÷27
Коэффициент реализации прочности волокон в органотекстолите, отн. ед	0,70–0,74	0,70–0,75

Результаты

В таблице 4 представлены физико-механические свойства образцов органотекстолита на основе ткани из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс и связующего ЭДТ-69Н(М). Для сравнения приведены свойства используемого в авиационной промышленности органотекстолита Органит 12Т-Рус на основе ткани арт. 86-153-04Н из серийной нити Руслан линейной плотности 14,3 текс., выпускаемой предприятием АО «Каменскволокно» (г. Каменск-Шахтинский) и связующего ЭДТ-69Н(М).

На основании проведенных исследований установлено, что использование армирующей ткани Русар НТ, взамен серийной ткани аналогичной структуры из нитей Руслан, позволяет обеспечить необходимую толщину монослоя в пластике (0,11–0,12 мм) и повысить механические характеристики органотекстолита на 10–30% по сравнению с органотекстолитом Органит 12Т(М)-Рус. Коэффициент реализации прочности волокон Русар НТ в исследуемом органотекстолите составляет 0,70–0,74, т.е. имеет такое же значение, как у волокон Руслан в органотекстолите Органит 12Т(М)-Рус, армированном тканью аналогичной текстильной структуры. Это свидетельствует о том, что способность к текстильной переработке нитей Русар НТ такая же, как у серийных менее жестких арамидных нитей Руслан. Перспектива дальнейшего увеличения степени реализации прочности арамидных волокон Русар НТ в органотекстолитах зависит от совершенствования текстильного оборудования и технологических режимов текстильной переработки с целью снижения вероятности повреждения арамидных волокон при ткачестве.

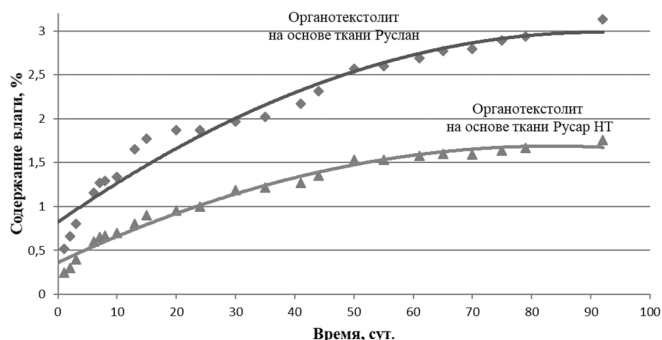


Рис. 1. Влагопоглощение органотекстолитов на основе связующего ВСК-14-3 и тканей из различных арамидных волокон.

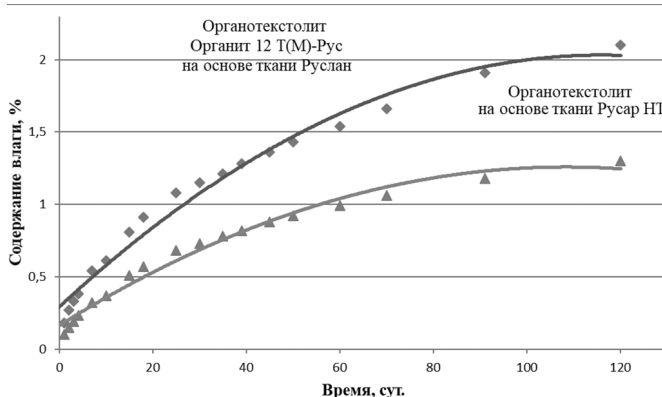


Рис. 2. Влагопоглощение органотекстолитов на основе связующего ЭДТ-69Н(М) и тканей из различных арамидных волокон.

На рисунках 1 и 2 представлены кривые влагопоглощения органотекстолитов на основе ткани из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс и двух типов связующих ЭДТ-69Н(М) и ВСК-14-3. Для сравнения приведены аналогичные кривые для органотекстолитов на основе серийной ткани из нитей Руслан линейной плотности 14,3 текс и тех же связующих.

Органотекстолиты на основе ткани из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс более устойчивы к поглощению влаги, чем аналогичные органотекстолиты на основе серийной ткани Руслан. Водопоглощение органотекстолитов, армированных тканью из нити Русар НТ, составляет 1,30% (органотекстолит на основе связующего ЭДТ-69Н(М)) и 1,76% (органотекстолит на основе связующего ВСК-14-3). Это приблизительно в 2 раза меньше, чем у органотекстолитов на основе тех же связующих, но армированных тканью из серийной нити Руслан.

Обсуждение и заключения

Для конструкционных органотекстолитов авиационного назначения разработаны и исследованы опытные армирующие наполнители на основе арамидных волокон третьего поколения Русар НТ: текстильные нити Русар НТ (линейная плотность 14,3 текс, удельная разрывная нагрузка нити 250 сН/текс, модуль упругости при растяжении 165 ГПа); ткань из нити Русар НТ (поверхностная плотность 87 г/м², переплетение – атлас 8/3).

Изготовлены и исследованы опытные образцы органотекстолитов, армированных тканью из нитей Русар НТ (предел прочности при растяжении 930 МПа, модуль упругости при растяжении 42 ГПа, плотность 1390 кг/м³). Установлено, что органотекстолиты, армированные тканью атласного переплетения из нити Русар НТ линейной плотности 14,3 текс, имеют повышенные на 10–20% механические характеристики и почти в два раза более устойчивы к поглощению влаги по сравнению с серийными органотекстолитами авиационного назначения.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности создания и освоения в авиационной технике новых органотекстолитов на основе арамидного волокна третьего поколения Русар НТ для элементов конструкций, подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию жестких климатических условий и повышенной влажности. Работы следует продолжить в направлении всестороннего исследования комплекса свойств новых органотекстолитов с учетом требований, предъявляемых к материалам авиационной техники.

Литература

1. Железина Г.Ф., Шульдешова П.М. Конструкционные органопластики на основе пленочных клеев //Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №2. С. 9–14.
2. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Плетинь П.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Разработка и производство конструкционных органопластиков для авиационной техники //Известия Самарского научного центра РАН 2012, том 14, №4. С. 411–416.
3. Железина Г.Ф. Особенности разрушения органопластиков при ударных воздействиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 272–277.
4. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Арамидный слоисто-тканый материал для защиты от баллистических и ударных воздействий //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-6-6.

5. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Орлова Л.Г., Войнов С.И. Баллистически стойкие арамидные слоисто-тканые композиты для авиационных конструкций // Все материалы. Энциклопедический справочник. Композиционные материалы. 2012. №12. С. 23–26.
6. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Каримбаев Т.Д., Чернышев А.А. Арамидные органопластики для корпусов вентиляторов авиационных двигателей // Вопросы материаловедения, 2017, №32 (90), С. 153–165.
7. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 368–378. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
8. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
9. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
10. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
11. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С.20–26.
12. Derombise G., Chailleux E., Forest B., Riou L., Lacotte N., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. Long-term mechanical behavior of aramid fibers in seawater // Polymer Engineering & Science. 2011. V. 51. №7. P. 1366–1375.
13. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Влияние атмосферных условий и запыленности среды на свойства конструкционных органопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 64–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-64-68.
14. Войнов С.И., Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Ямщикова Г.А. Влияние внешней среды на свойства органопластика, полученного методом пропитки под давлением (RTM) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4. С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-72-78.
15. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Д., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее разрушения в условиях изгиба // Вопросы материаловедения, 2016, №3 (87), С. 104–114.
16. Tikhonov I.V., Tokarev A.V., Shorin S.V., Shchetinin V.M., Chernykh T.E., Bova V.G. Russian aramid fibres: past–present–future // Fibre Chemistry. 2013. №5. P. 1–8.
17. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар НТ для армирования конструкционных органопластиков // Вопросы материаловедения, 2015, №1 (81), С. 60–72.
18. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.08.2017).
19. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
20. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М., Столяков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов // Композиты и наноструктуры. 2014. Т.6 №3. С.176–184.
21. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М., Железина Г.Ф., Столяков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.
22. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М. Применение методов термического анализа для определения показателей технологических и эксплуатационных свойств материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 1. С. 55–64.

Новые полимерные электреты на основе реактопластов

New polymer electrets on the basis of thermosets

В.В. МАРЦЕНЮК, В.Н. СТУДЕНЦОВ

V.V. MARTSENYUK, V.N. STOUDENTSOV

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

vadim.martsenyuk8@gmail.com

Получены электреты, поляризация которых является следствием протекания процесса отверждения термореактивных смол на различных подложках, в том числе без применения специальных физических воздействий. Эти электреты обладают поверхностной плотностью электрических зарядов порядка 10^{-7} – 10^{-9} Кл/м² и отличаются повышенной стабильностью по сравнению с традиционными электретами на основе термопластов. Показана применимость полученных электретов в качестве мембран для микрофонов. Произведено математическое описание электрических потенциалов электретов.

Electrets polarized due to the process of curing of thermosetting resins on various substrates, including without the use of special physical exposure, have been obtained. These electrets have a surface density of electric charges about 10^{-7} – 10^{-9} C/m² and are more stable compared to traditional electrets based on thermoplastics. The mathematical description of the electrets' electric potentials is made.

Ключевые слова: термореактивные смолы, электреты, разность потенциалов, физическая модификация, ультрафиолетовое излучение (УФИ), микрофон.

Keywords: Thermosets, electrets, potential difference, physical modification, ultra-violet rays (UVR), microphone.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-47-49

Физическая модификация широко применяется в технологии полимерных композиционных материалов (ПКМ) для направленного регулирования свойств, поэтому усовершенствование и внедрение новых методов физической модификации полимеров является одной из важнейших частей современного производства. Электреты – диэлектрики, обладающие стабильным поверхностным электрическим зарядом, которые могут быть использованы в качестве источника электрического поля в различных устройствах и приборах. В настоящее время электреты используют в электретных фильтрах, в звуковой аппаратуре, в качестве датчиков радиоактивного излучения и в медицине. Традиционная технология полимерных электретов заключается в поляризации материала путём помещения пластин или пленок термопластов в размягчённом состоянии в статическое электрическое поле или путём их обработки коронным разрядом с последующим охлаждением изделий. В процессе эксплуатации таких электретов происходит их самопроизвольная деполяризация [1]. В данной работе получены более долговечные электреты на основе отвержденной термореактивной эпоксидной смолы.

Объекты и методы исследования

Главным отличием новых электретов является то, что их изготавливают не из термопластичных полимеров, а из олигомерных термореактивных смол в процессе их отверждения. В качестве физических воздействий выбраны обычный дневной свет и ультрафиолетовое излучение. Выбор указанных электромагнитных излучений обусловлен тем, что они являются типичными и широко распространёнными физическими воздействиями (особенно дневной свет), которым неизбежно подвергаются материалы в процессе их переработки. Электретная мембрана содержит сетчатый полимер. Наличие поверхностных зарядов связано с появлением разности электрических потенциалов на противоположных сторонах электрета. Электрические потенциалы сторон определяли при помощи потенциостата Elins P-20-J в режиме высокоомного вольтметра по трехточечной схеме измерения (рис. 1).

Заряд q , Кл, образца электрета зависит не только от разности потенциалов $\Delta\phi$, мВ, сторон образца, но и от ёмкости C , нФ, которую измеряли цифровым мультиметром. Указанные величины связаны соотношением:

$$C = q/\Delta\phi, \quad (1)$$

$$\text{откуда} \quad q = C \cdot \Delta\phi \quad (2)$$

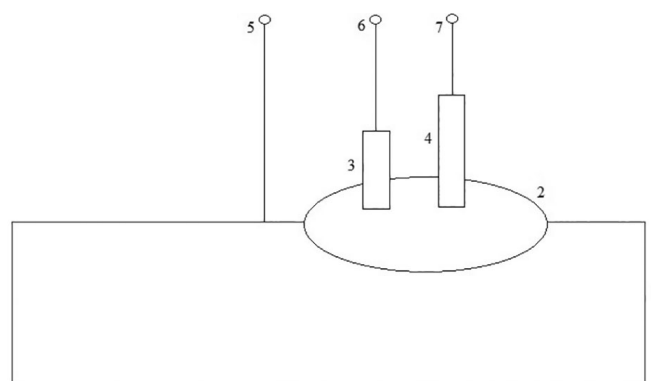


Рис. 1. Трёхточечная схема определения потенциала поверхности электрета: 1 – образец электрета; 2 – капля 2% водного раствора NaCl; 3 – вспомогательный графитовый электрод; 4 – стандартный электрод сравнения; 5, 6, 7 – кабель к потенциостату.

Важнейшей характеристикой электретов является поверхностная плотность заряда σ , Кл/м², которую вычисляли по соотношению:

$$\sigma = q/S \quad (3)$$

где S – площадь плоского образца.

Основные результаты и их обсуждение

Исходная смола электропроводна, и в процессе отверждения термореактивная олигомерная смола превращается в сетчатый полимер, являющийся диэлектриком. Полимерообразование в данных материалах протекает по механизму полимеризации без образования побочных продуктов.

Измерения, проведенные по описанной выше методике, показали, что противоположные стороны электретного образца обладают различными электрическими потенциалами (табл. 1). Композиции, представленные в таблице 1, отличались материалом подложек – металлическая фольга, синтетический полимер, природный полимер, на которые наносили эпоксидную смолу. Величина главной характеристики электретов – поверхностной плотности зарядов σ – определяется, главным образом, разностью потенциалов сторон электрета и зависит от природы подложки.

Разброс численных значений величин $\Delta\phi$ и σ обусловлен высокой чувствительностью образцов электретов к потенциалу той

поверхности, на которую помещаются образцы на время отверждения: рекомендуется приготовленные образцы оставлять систематически на одном и том же подносе из полимерного материала, особенно при использовании металлических подложек.

Таблица 1. Характеристики различных электретов, полученных в нормальных условиях.

Характеристики образцов электрета	композиция 1	композиция 2	композиция 3
$C \cdot 10^9$, Ф	0,05–0,03	0,02–0,01	0,003–0,006
$\Delta\phi$, мВ	600–1200	130–500	50–220
σ , Кл/м ²	$4 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-9}$

Минимальной поверхностной плотностью заряда среди образцов рассматриваемого типа обладают электреты на плёнке из природного полимера (величины σ порядка 10^{-9} Кл/м²), максимальная поверхностная плотность – у электретов на металлической фольге (величины σ порядка 10^{-8} – 10^{-7} Кл/м²). Электреты на подложке из синтетического полимера занимают промежуточное положение – у них величины σ порядка 10^{-9} – 10^{-8} Кл/м² (табл. 1).

Увеличение толщины слоя полиэпоксида на подложке в 2–5 раз усиливает диффузионные затруднения при поляризации, что приводит к снижению величины поверхностной плотности заряда σ от значений $(0,8–0,9) \cdot 10^{-8}$ до значений $(0,2–0,4) \cdot 10^{-8}$ Кл/м², то есть в несколько раз в пределах одного порядка величины.

По существу, электреты на металле обладают такой же плотностью поверхностного заряда, что и электреты, полученные ранее по более сложной технологии в соответствии с патентом на изобретение [2].

Ёмкости C плоских конденсаторов, получаемых помещением образцов электретов между металлическими обкладками, являются величинами порядка 10^{-1} – 10^{-2} нФ. Основной фактор, влияющий на величину σ , это разность потенциалов $\Delta\phi$ противоположных сторон плоского электрета.

Обработка белым светом до некоторой степени сокращает величину поверхностной плотности заряда (табл. 2).

Таблица 2. Влияние модификации белым светом на поверхностную плотность заряда $\sigma \cdot 10^9$, Кл/м², различных электретов (в темноте/на свету).

Композиция 1	$26 \pm 6 / 20 \pm 5$
Композиция 2	$1 \pm 1 / -1 \pm 8$
Композиция 3	$-19 \pm 10 / -8 \pm 6$

Дневной свет является сравнительно слабым энергетическим воздействием.

С увеличением продолжительности облучения УФИ поверхностная плотность заряда образцов сначала понижается, а затем увеличивается (рис. 2).

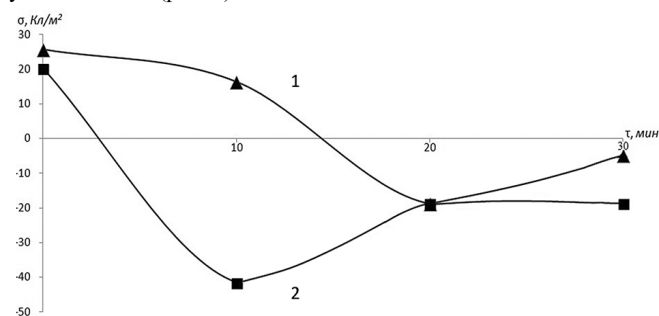


Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности заряда σ от продолжительности τ обработки УФИ (композиция 1): 1 – последующее отверждение в темноте; 2 – последующее отверждение на свету.

Обработка материалов белым светом или ультрафиолетовым излучением – приемы физической модификации, относящиеся к волновым воздействиям, которые оказывают энергетически подпитывающее влияние. В качестве источника белого света использовали стандартную экономную лампу дневного света мощностью 60 Вт.

Аналогичное влияние УФИ на свойства материала наблюдалось в технологии полимерной арматуры на основе реактопласта, армированного химическими волокнами [3].

Полученные изделия испытаны для применения в телефонных капсюлях вместо стальных мембран. Устройство работает следующим образом (рис. 3): под действием акустических колебаний

заряды электретной мембраны совершают механические колебания со звуковой частотой, что вызывает появление в цепи обмотки электромагнита электродвижущей силы, соответствующей частоте звуковых колебаний. Этот сигнал звуковой частоты поступает на усиление и запись.

Преимущества новых мембран: модуль упругости полимерной мембраны на один–два порядка величины меньше модуля упругости стальной мембраны. Следовательно, собственные частоты электретной мембраны значительно меньше собственных частот стальной мембраны, поэтому через электретную мембрану не записываются высокочастотные металлические обертоны, что приводит к повышению качества звука, записанного через данное устройство, по сравнению со звуком, записанным через обычный динамический или угольный микрофон. Достоинством использования капсюля в качестве электретного микрофона является пониженная материалоемкость и простота конструкции по сравнению с известным электретным микрофоном.

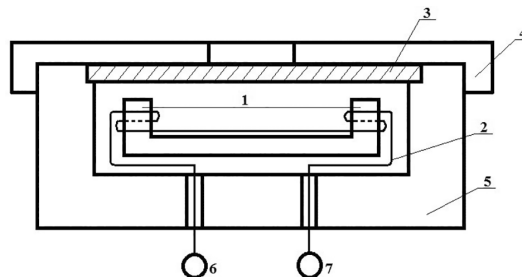


Рис. 3. Схема использования телефонного капсюля в качестве электретного микрофона: 1 – полюса электромагнита; 2 – обмотка электромагнита; 3 – электретная мембрана; 4 – крышка капсюля; 5 – корпус капсюля; 6, 7 – контакты кабеля для подачи сигнала на усиление и запись.

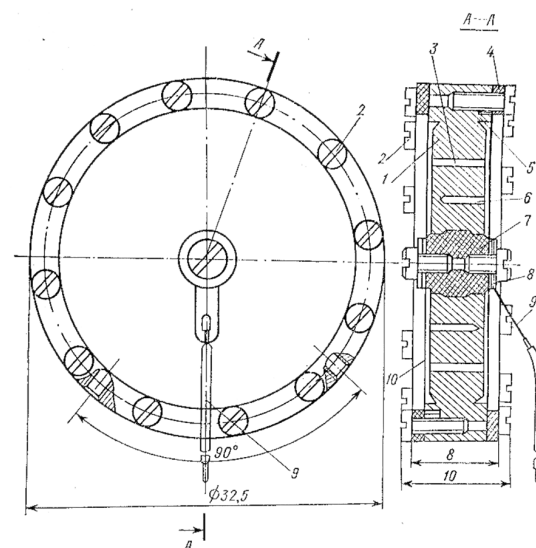


Рис. 4. Капсюль электретного конденсаторного микрофона МКЭ-1 в собранном виде: 1 – неподвижный электрод; 2 – крепежные винты; 3 – сквозные отверстия; 4 – флексигласовое кольцо; 5 – буртик; 6 – глухие отверстия; 7 – изоляционная втулка; 8 – электретная мембрана; 9 – контакт с электретной мембраной; 10 – холостая мембрана.

Тепловая обработка препаратов в начале отверждения при температурах 30–70°C и продолжительности до 90 мин с последующим доотверждением при комнатной температуре также приводит к уменьшению σ от значений $(1,4–1,6) \cdot 10^{-8}$ до значений $(0,1–0,2) \cdot 10^{-8}$ Кл/м², следовательно, принудительное ускорение отверждения отрицательно сказывается на величине σ .

Изложенные результаты могут быть положены в основу сравнительно простого способа получения электретов.

На основании полученных результатов замечена закономерность: при $\Delta\phi$ порядка десятков мВ σ является величиной порядка 10^{-9} Кл/м² и менее, при значениях $\Delta\phi$ порядка сотен мВ – σ порядка 10^{-8} Кл/м², а при значениях $\Delta\phi$ порядка 10^3 мВ – σ порядка 10^{-7} Кл/м² и более.

Для образцов электретов рассматриваемого типа потенциал ϕ_1 наружной стороны слоя отвержденной смолы, как правило,

больше потенциала φ_2 наружной стороны подложки, и связь между величинами φ_1 и φ_2 выражается параметрическим соотношением

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \Delta\varphi = k(\varphi_1 + \varphi_2)/\varphi_1 = k n \quad (4),$$

где k – параметр соответствия, $n = (\varphi_1 + \varphi_2)/\varphi_1$ – показатель неоднородности.

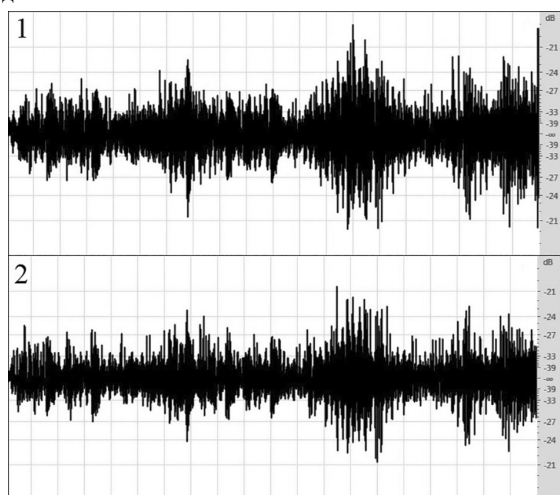


Рис. 5. Сравнение громкости мембран: 1 – парамагнитная, 2 – полимерная.

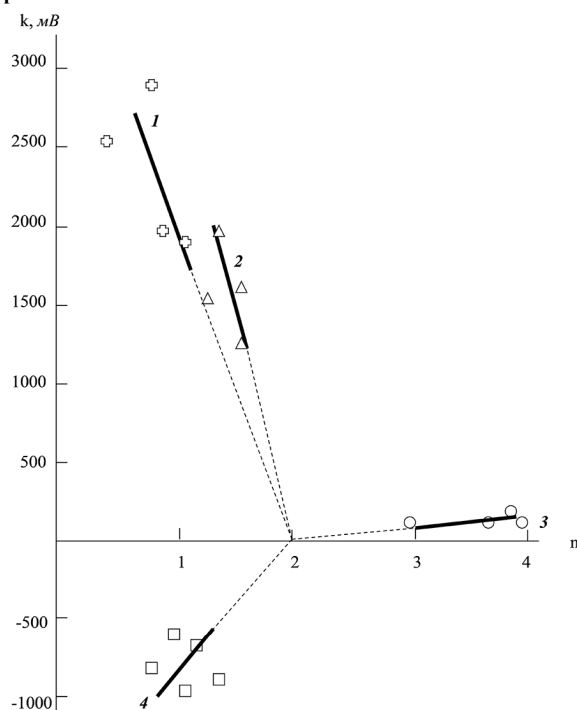


Рис. 6. Зависимости параметра соответствия k , мВ, от показателя неоднородности n при отверждении смеси ЭД-20+ПЭПА для образцов электретов: 3 – на плёнке из природного полимера; 1, 2 – на плёнке синтетического полимера, 4 – на металлической фольге

Из соотношения (4) видно, что при сближении величин φ_1 и φ_2 их разность $\Delta\varphi \rightarrow 0$, $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ и $n \rightarrow 2$. При $n = 2$ имеет место $k = 0$.

Таблица 3. Сравнение характеристик различных мембран.

Характеристики	Сталь	Электреты на основе термопластов	Известный аналог на основе реактопласта [2]	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Плотность ρ , кг/м ³	7500–8000	960–1330	1050–1500	1280–1320	1200–1240	1230–1270
Модуль упругости E , МПа	110000–200000	3000–16000	6000–8000	10000–12000	6000–8000	5000–7000
σ , Кл/м ²	–	10^{-4} – 10^{-8}	10^{-6} – 10^{-7}	$2 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$ – $7 \cdot 10^{-9}$
Период релаксации τ_c	–	7–30 суток [1]	Наблюдается стабильность в течение 8 лет	–	Наблюдается стабильность в течение 2 лет	–
Себестоимость C , руб/кг	>200	–	170–190	–	150–170	–

Зависимости $k(n)$ имеют вид отрезков лучей, исходящих из особой точки $n = 2$ (рис. 6). Длина этих отрезков (жирные линии) соответствует интервалу значений $\Delta\varphi$, а угол поворота лучей зависит от состава электрета. При $\varphi_1 < \varphi_2$ величина $\Delta\varphi$ отрицательна и параметр соответствия $k < 0$ (рис. 6).

После простых преобразований соотношение (4) принимает вид обычного квадратного уравнения

$$\varphi_1^2 - (k + \varphi_2)\varphi_1 - k\varphi_2 = 0, \quad (5)$$

$$\text{аналогичного виду } \varphi_1^2 + b\varphi_1 + c = 0 \quad (6)$$

при $b = -(k + \varphi_2)$, $c = -k\varphi_2$.

Экспериментально значения φ_2 более стабильны и имеют меньший разброс, чем значения φ_1 , поэтому соотношение (6) можно использовать для нахождения φ_1 при надёжно известном значении φ_2 и заданном значении k .

Квадратные уравнения типа (6) имеют два решения, поэтому перед исследователем возникает трудная задача выбора нужного решения. Часто экспериментальные значения φ_1 являются средним значением двух точных решений: например, значение $\varphi_1 = -214$ мВ близко к среднему двух решений $\varphi_{11} = -377$ мВ и $\varphi_{12} = -20$ мВ.

Достоинством нового микрофона является пониженная материалоемкость и простота конструкции по сравнению с известным электретным микрофоном (рис. 4) [4]. Громкость записанного звука лежит в пределах ± 21 дБ (рис. 5). По своей себестоимости новые полимерные электреты вполне конкурентоспособны по сравнению со стальными мембранами и другими электретами (табл. 3). По величине поверхностной плотности заряда новые электреты уступают изделиям из известных электретов на основе термопластов, но выгодно отличаются от них повышенной стабильностью электрических зарядов. Стабильность зарядов во времени достигается благодаря строению полимера, где носители заряда (диполи) «заморожены» в сшитой трехмерной структуре. При этом наблюдается явная зависимость между структурой полимера и величиной поверхностного заряда электрета (композиции 1–3).

Исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта № 10.1434.2017/4.6

Литература

- Вороневцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Снежков В.В. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / под редакцией А.И. Свириденко. Минск: Наука и техника, 1990. 263 с.
- Пат. 2298245 РФ, МПК H01G 7/02. Способ получения полимерного электрета / Левин Р.В., Студенцов В.Н., Скудаев Е.А., Дорошенко Л.М., заявитель – Саратовский технический университет, патентообладатель – Саратовский государственный технический университет, заявлено – 20.15.2005, опубликовано – 27.04.2007.
- Мурадов А.Б., Черёмухона И.В., Студенцов В.Н., Кузнецов В.А. Применение ультрафиолетового излучения в технологии армированных реактопластов // Вестник СГТУ. 2007. №1. С. 102–107.
- Справочник по электротехническим материалам / Под редакцией Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева, Т.З. Ленинград: Энергия. 1976. 986 с.

Структура и воспламеняемость полимерных композиционных покрытий для наливных полов

The structure and inflammability of the polymer composite coatings for bulk floors

Н.И. КОНСТАНТИНОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ², А.Ю. ШЕБЕКО¹,
О.В. КРИВОШАПКИНА¹, Н.В. СМЕРНОВ¹

N.I. KONSTANTINOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV², A.YU. SHEBEKO¹,
O.V. KRIVOSHAPKINA¹, N.V. SMIRNOV¹

¹ ФГБУ ВНИИПО МЧС России, г. Балашиха

FGBU VNIIPo of EMERCOM of Russia

² ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»

MIREA — Russian Technological University

firelab_vniipo@mail.ru

Рассматриваются вопросы построения структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), ее описание в рамках теории решеток, упаковок и обобщенных параметров и их связи с воспламеняемостью напольных полимерных покрытий на негорючем основании при воздействии теплового потока различной плотности.

Впервые установлены фундаментальные зависимости критической поверхностной плотности теплового потока (КППТП) напольных покрытий из ДНПКМ на основе эпоксидной и полиуретановой матриц и инертного наполнителя (диоксида кремния) от обобщенных параметров структуры и параметров решеток.

Определены параметры структуры и составы ДНПКМ для получения наливных полимерных полов по традиционной технологии, относящиеся к группам воспламеняемости не выше В2 – умеренно воспламеняемые, т.е. не воспламеняющиеся при воздействии теплового потока в условиях испытаний по ГОСТ 30402-96, что соответствует значению КППТП не ниже 20 кВт/м².

The issues of construction of dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) structure, its description using the theory of lattices, packages and generalized parameters and their relationship with the inflammability of polymer floor coatings on a non-combustible base under the influence of a heat flux of various density are considered.

For the first time, the fundamental dependences of the critical surface heat flux density (CSHFD) of DFPCM bulk floors based on epoxy and polyurethane matrices and inert filler (silicon dioxide) on the generalized structure parameters and lattice parameters have been established.

The parameters of structure and composition of DFPCMs to obtain a liquid polymer bulk floors by traditional technology have been determined. These DFPCMs have inflammability not higher than B2, so they are moderately flammable, i.e. non-flammable when exposed to heat flux under test conditions according to GOST 30402-96, which corresponds to a CSHFD value not lower than 20 kWt/m².

Keywords: inflammability, dispersive-filled systems, polymeric composite materials, structure, critical density of heat flow, polymeric coverings for bulk floors.

Ключевые слова: воспламеняемость, дисперсно-наполненные системы, полимерные композиционные материалы, структура, критическая плотность падающего теплового потока, полимерные покрытия для наливных полов.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-50-54

Полимерные покрытия для полов широко применяются в зданиях, сооружениях и на транспорте. Имеющийся опыт длительного срока эксплуатации готовых покрытий подтвердил преимущества их использования, связанные с устойчивостью к интенсивным механическим нагрузкам, к воздействию щелочей, кислот и прочих химических средств, к перепаду температур и солнечному излучению, возможностью обеспечения электростатической защиты, применения моющих средств, в том числе специальных дезактивирующих.

Наливные полимерные композиции часто применяются для помещений зданий и сооружений общественного и производственного назначения в качестве покрытия пола (склады, торговые, выставочные площади, паркинги, автомойки и пр.), площади которого могут достигать сотен и даже тысяч квадратных метров [1, 2]. Для указанных видов помещений имеет место достаточно большая вероятность возникновения очага возгорания вследствие различных причин, что может привести к быстрому распространению пламени по поверхности покрытия.

Горение композиционных полимерных материалов сопровождается, значительным тепло- и дымовыделением, а также образованием токсичных продуктов реакции термоокислительного разложения, которые вносят свой вклад в опасные факторы пожара, влияющие на безопасную эвакуацию людей из зданий и сооружений.

При контакте с высокоэнергетическим источником (до 1000–1200°C) полимерные материалы нагреваются до температур, превышающих температуры начала термодеструкции, газообразные продукты разложения могут воспламениться и, таким образом, поддерживать процесс горения в окислительной среде.

Существуют нормативные требования пожарной безопасности, изложенные в Федеральном Законе Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ [3], которые ограничивают использование пожароопасных напольных покрытий в строительстве по воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения, а также распространению пламени по поверхности.

Одной из актуальных проблем является изучение возможности снижения пожарной опасности полимерных композиционных материалов (ПКМ), используемых для покрытий полов в зданиях и сооружениях различной степени огнестойкости и функциональной пожарной опасности.

В настоящей статье рассматривается комплекс вопросов, связанных с разложением полимеров, влиянием параметров структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на значения критической поверхностной плотности теплового потока (КППТП) – $q_{кр}$, воздействующего на полимерную композицию, и воспламеняемость покрытий для наливных полов.

Для исследований по оценке воспламеняемости покрытий жестких наливных полов были выбраны ДНПКМ на основе двухкомпонентных эпоксидных и полиуретановых полимерных композиций, широко применяемых для устройства напольных покрытий на объектах промышленности и торговли. Композиции на основе полиуретанового и эпоксидного связующего имеют сертификат системы менеджмента качества производства согласно ISO 9001.

Данные виды покрытий обладают комплексом достаточно высоких эксплуатационных свойств, что обуславливает их эффективное использование и наличие многообразия поставщиков продукции и производителей.

Выбор полимерных матриц (эпоксидные и полиуретановые) для ПКМ и наливных полов был обусловлен их различием, как по химической структуре, так и по комплексу эксплуатационных свойств.

По значению кислородного индекса (КИ) данные полимеры существенно различаются между собой: для эпоксидных полимеров КИ составляет ~25–45 об.%, для полиуретановых – 15–17 об.%, что указывает на большую горючесть полиуретановых полимеров.

Термическое разложение эпоксидных и полиуретановых полимеров протекает по радикальному механизму с образованием мономеров, однако полимеры на эпоксидной основе образуют коксовый остаток (КО) до ~25 масс. % и имеют интервал начала термического разложения в области 150–200°C, в то время как для полиуретановых полимеров значение КО не превышает ~10 масс.%, а интервал начала термического разложения составляет 120–160°C.

Введение в полимерные матрицы при создании наливных полов дисперсных инертных твердых наполнителей приводит к изменению параметров структуры ДНПКМ, комплекса технологических и эксплуатационных свойств [4].

Инертный наполнитель может также повышать значение КИ и изменять кинетику термической деструкции полимерной матрицы, что оказывает влияние на процесс выделения горючих газов и в целом на пожарную опасность покрытий для наливных полов.

В качестве дисперсного инертного наполнителя использовали диоксид кремния (кварцевый песок) с размером частиц ~500 мкм – для покрытий с толщиной более 3,0 мм и ~160 мкм – для покрытий толщиной 1–2 мм, с истинной плотностью 2,65 г/см³ и насыпной 1,46 г/см³ и 1,52 г/см³ соответственно. При температурах горения (до 1000°C) кварцевый песок практически не разлагается.

Условия воздействия теплового потока на ДНПКМ для наливных полов были обусловлены требованиями стандартных методов испытаний по оценке способности к распространению пламени по поверхности материалов [5–7], а также Технического регламента «О требованиях пожарной безопасности» [3].

За значение критической поверхностной плотности теплового потока принимали значение, при котором в условиях испытания наблюдали возникновение пламени на поверхности полимерного материала.

В качестве напольных покрытий, согласно приведенным нормативным требованиям, можно использовать материалы группы воспламеняемости не выше В2 (умеренновоспламеняемые), т.е. не воспламеняющиеся при воздействии теплового потока ниже 20 кВт/м².

В связи с этим при проведении исследований по оценке воспламеняемости в качестве критерия пожарной безопасности ДНПКМ и наливных полов было принято нормативное значение для КППТП, равное 20 кВт/м².

Экспериментальные исследования по определению значения КППТП, воздействующего на ДНПКМ, и воспламеняемость покрытий для наливных полов проводили с использованием метода испытаний и средств измерений в соответствии с требованиями ГОСТ 30402-96 [8].

Для определения значения теплового потока, воздействующего на ДНПКМ для наливных полов, были проведены исследования по установлению фундаментальных зависимостей влияния составов и структуры дисперсно-наполненных систем на воспламеняемость и параметр КППТП.

Для расчета составов и построения структуры ДНПКМ с заданными параметрами были определены по известным методикам [9] основные характеристики дисперсных наполнителей (кварцевого песка) и обобщенные параметры структуры.

Впервые в работе представлены данные о связи параметров решеток (координационного числа Z и коэффициента плотности

упаковки $k_{уп}$) и обобщенных параметров структуры ДНПКМ [4] с КППТП.

Для расчета составов и обобщенных параметров ДНПКМ для наполнителя (кварцевого песка) необходимо определить экспериментально значение максимальной упаковки (параметр ϕ_m) по известным методикам [9].

На рис. 1 в качестве примера приведена кривая уплотнения порошка кварцевого песка с диаметром частиц 160 мкм под давлением для определения параметра ϕ_m в ДНПКМ.

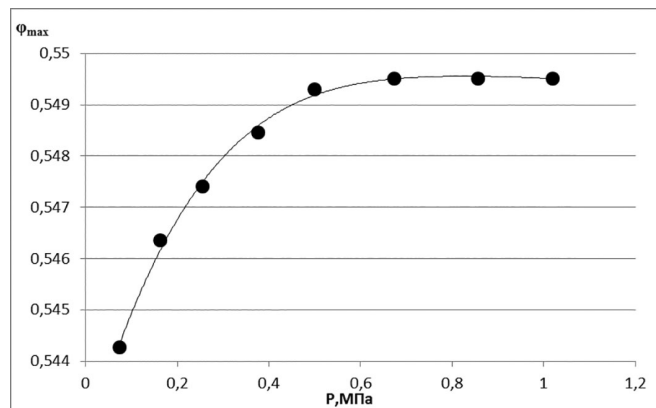


Рис. 1. Кривая уплотнения кварцевого песка с диаметром частиц 160 мкм под давлением. Значения параметра ϕ_m для кварцевого песка с разными диаметрами частиц составили: 0,57 об.д. ($d = 500$ мкм) и 0,55 об.д. ($d = 160$ мкм).

По формулам, приведенным в работе [4], были определены обобщенные параметры структуры ДНПКМ (Θ и B , а параметр $M \rightarrow 0$ для частиц с диаметром более 10 мкм), по которым находили значения параметров решеток Z и $k_{уп}$, рассчитывали составы эпоксидных и полиуретановых композитов, и впервые проведена их классификация по структурному принципу для данного вида наполнителя (таблица 1).

Составы ДНПКМ были рассчитаны из теории сплошности: $\phi_n + \phi_{св} = 1,0$ об.д. или через обобщенные параметры структуры: $\phi_n + (\Theta + B + M) = 1,0$ об.д.

Обобщенный параметр Θ определяет содержание полимерной матрицы, которая формирует прослойки между частицами дисперсной фазы в ДНПКМ, а параметр B характеризует объем полимерной матрицы между частицами при их максимальной упаковке ($\phi_n = \phi_m$). Параметр M отражает содержание полимерной фазы в граничных слоях.

Зависимость $k_{уп} = f(Z)$ представляет собой линейную функцию, связывающую эти параметры между собой до $Z = 7-8$ и $k_{уп} = 0,64-0,68$.

При изменении параметра решетки Z происходит существенная перестройка структуры ДНПКМ, что сопровождается изменением свойств дисперсной системы. Так при изменении Z от 1 до 2 и $k_{уп} = 0,076-0,16$ в ДНПКМ наблюдается формирование структуры бесконечного кластера, которая при $Z = 3$ и $k_{уп} = 0,255$ переходит от бесконечного кластера к первой решетчатой структуре – тетраэдрической решетке ($Z = 3-5$, $k_{уп} = 0,255-0,43$), а переход от тетраэдрической к простой ($Z = 6-7$, $k_{уп} = 0,52-0,64$) и объемно-центрированной ($Z = 8$, $k_{уп} = 0,68$) кубической решеткам происходит при разных значениях параметров решеток и с формированием трехмерной структуры (квазинепрерывного каркаса) из частиц дисперсного наполнителя, что сопровождается изменением комплекса свойств дисперсной системы.

На рис. 2. впервые приведены зависимости обобщенного параметра дисперсной структуры Θ (полимерная прослойка между частицами), который определяет реологические свойства и формуемость ДНПКМ, от параметров решеток Z и $k_{уп}$, что позволяет интерпретировать получаемые результаты не только от состава и параметров полимерного композиционного материала, а также и связать их с теорией построения решеток при создании ДНПКМ.

Содержание наполнителя для создания ДНПКМ выбирали исходя из значений параметров решетки Z , $k_{уп}$ и обобщенного параметра Θ , который линейно связан с Z , $k_{уп}$.

Для исследования были выбраны составы ДНПКМ в области: разбавленных систем – РС ($Z \leq 1$; $k_{уп} \leq 0,076$ и $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об.д.)

– содержание кварцевого песка – 5 об. % (10 масс. %); низконаполненных – ННС ($1 \leq Z \leq 2$; $0,076 \leq k_{уп} \leq 0,16$ и $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д.) – 9 об. % (20 масс. %) и средненаполненных – группа СНС-1 ($2 \leq Z \leq 4$; $0,16 \leq k_{уп} \leq 0,34$ и $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д.) – 14 об. % (30 масс. %), 20 об. % (40 масс. %) и 25 об. % (56 масс. %).

Как показано в работе [10], вязкость ДНПКМ на основе эпоксидных связующих с пределом текучести (группа СНС-2) и параметрами $4 \leq Z \leq 6$; $0,34 \leq k_{уп} \leq 0,52$ и $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об. д. резко возрастает, что не позволяет получать из таких составов ДНПКМ наливные полы по традиционной технологии.

При содержании 25 об. % (55 масс. %) кварцевого песка были получены согласно традиционной технологии изготовления наливные полы толщиной 2 мм, однако образец полностью растрескивается при отверждении и формируется шероховатая поверхность.

Таким образом, для получения наливных полов из ДНПКМ по критерию вязкости можно использовать дисперсно-наполненные составы с параметрами решетки $Z = 2-3$, $k_{уп} = 0,16-0,255$ (бесконечный кластер, тетраэдрическая решетка) и обобщенным параметром $\Theta = 0,55-0,64$ об. д. при использовании кварцевого песка с параметром $\phi_m = 0,55$ об. д. и диаметром частиц 160 мкм, т.е. низко- и средненаполненные ДНПКМ (группа СНС-1, до предела текучести).

Увеличения содержания наполнителя в ДНПКМ при сохранении их технологических свойств можно достичь при увеличении для наполнителя параметра ϕ_m с 0,55 до 0,7–0,85 об. д. при использовании так называемых плотных составов, построенных по принципу прерывистой или непрерывной granulometрии [9].

Для определения влияния параметров решеток (Z и $k_{уп}$) и обобщенного параметра Θ на значение КППТП и воспламеняемость, полимерное покрытие из ДНПКМ на основе эпоксидной и полиуретановой матрицы заданного состава наносили толщиной 1,8–2,0 мм на негорючую хризотилцементную плиту размером $165 \times 165 \times 10$ (12) мм.

Общую толщину напольных покрытий толщиной 1,8–2,0 мм выбирали исходя из технической документации на материалы на основе эпоксидных смол для их устройства на объектах и имеющих сертификаты соответствия требованиям Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» по группе воспламеняемости В2, группе распространения пламени РП1 (нераспространяющих пламя), группе токсичности продуктов горения Т2 (умеренноопасные) и группе с умеренной дымообразующей способностью Д2.

Покрытие для наливных полов на основе эпоксидного связующего для проведения настоящих исследований формировали в три этапа путем последовательного нанесения на хризотилцементную плиту следующих слоев:

- двухкомпонентная эпоксидная грунтовка (толщина 0,23–0,35 мм, расход $\approx 0,35$ кг/м²; время сушки при 20°C до нанесения следующего слоя покрытия – 16–24 часа);

- двухкомпонентная эпоксидная шпатлевка (толщина 0,8–0,9 мм, расход $\approx 1,5$ кг/м²; время сушки при 20°C до нанесения следующего слоя покрытия – 24 часа);

- двухкомпонентная эпоксидная эмаль (толщина 1,2 мм, расход 1,7–1,9 кг/м²; время сушки при 20°C до полного отверждения – 7 суток), вводится наполнитель.

Испытания покрытия проводили после его полного отверждения при 20°C в течение 7 дней после нанесения последнего слоя.

Покрытие для наливных полов на основе полиуретанового связующего формировали в два этапа путем последовательного нанесения следующих слоев:

- двухкомпонентная эпоксидная грунтовка (толщина 0,23–0,35 мм, расход $\approx 0,35$ кг/м²; время сушки при 20°C до нанесения следующего слоя покрытия – 16–24 часа);

- двухкомпонентная полиуретановая эмаль (толщина 1,8–2,0 мм, расход 2,5–2,8 кг/м²; время сушки при 20° полного отверждения – 5 дней), вводился наполнитель.

Испытания полимерного покрытия проводили после его полного отверждения при 20°C в течение 5 дней после нанесения последнего слоя.

Покрытие на негорючем основании подвергали воздействию лучистой энергии с поверхностной плотностью теплового потока (q) в диапазоне от 5 до 40 кВт/м². При заданном уровне поверхностной плотности теплового потока фиксировали наличие или отсутствие пламенного горения при подводе с частотой 5 секунд к экспонируемой поверхности образца газовой горелки, предусмотренной стандартом. За $q_{кр}$ принимали минимальное значение, при котором фиксировали возникновение пламенного горения образца полимерного покрытия.

На рисунке 3 приведены зависимости значений $q_{кр}$ для наливных полов толщиной 1,8–2,0 мм на основе эпоксидного и полиуретанового связующих от содержания дисперсного наполнителя (кварцевого песка).

Таблица 1. Параметры решеток, обобщенные параметры дисперсной структуры, составы ДНПКМ и их классификация по структурному принципу для систем на основе кварцевого песка ($\phi_m = 0,55$ об. д. и $d = 160$ мкм).

Содержание дисперсного наполнителя	Обобщенные параметры структуры ДНПКМ			Тип решетки	Координационное число решеток, Z	Плотность упаковки, $k_{уп}$	Примечание
	Φ_n , об. д.	Θ , об.д.	V , об.д.				
Разбавленные ДНПКМ с $1,0 \geq \Theta > 0,90$ об. д.							
0,03	0,95	0,02	0				
0,05	0,92	0,03	0				
Низконаполненные ДНПКМ с $0,90 \geq \Theta > 0,75$ об. д.							
0,06	0,90	0,05	0	Бесконечный кластер	1	0,076	Переход к двумерной структуре
0,09	0,84	0,07	0				
Средненаполненные ДНПКМ с $0,75 \geq \Theta > 0,20$ об. д.							
Группа СНС-1 – $0,75 \geq \Theta > 0,45$ об. д. (ДНПКМ до предела текучести)							
0,14	0,75	0,11	0	Бесконечный кластер	2	0,16	Двумерная структура
0,17	0,71	0,12	0				
0,20	0,64	0,16	0				
0,22	0,60	0,18	0	Тетраэдрическая	3	0,255	Переход к трехмерной структуре
0,25	0,55	0,20	0				
Группа СНС-2 – $0,45 \geq \Theta > 0,20$ об. д. (ДНПКМ с пределом текучести)							
0,34	0,45	0,21	0	Тетраэдрическая	4	0,34	Трехмерная структура
Высоконаполненные ДНПКМ с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д.							
0,43	0,20	0,37	0	Тетраэдрическая	5	0,43	Трехмерная структура
0,52	0,09	0,39	0	Кубическая простая	6	0,52	
Сверхвысоконаполненные ДНПКМ с $\Theta < 0,0$ об. д.							
0,55	0,00	0,45	0	Кубическая простая	7	0,637	Трехмерная структура

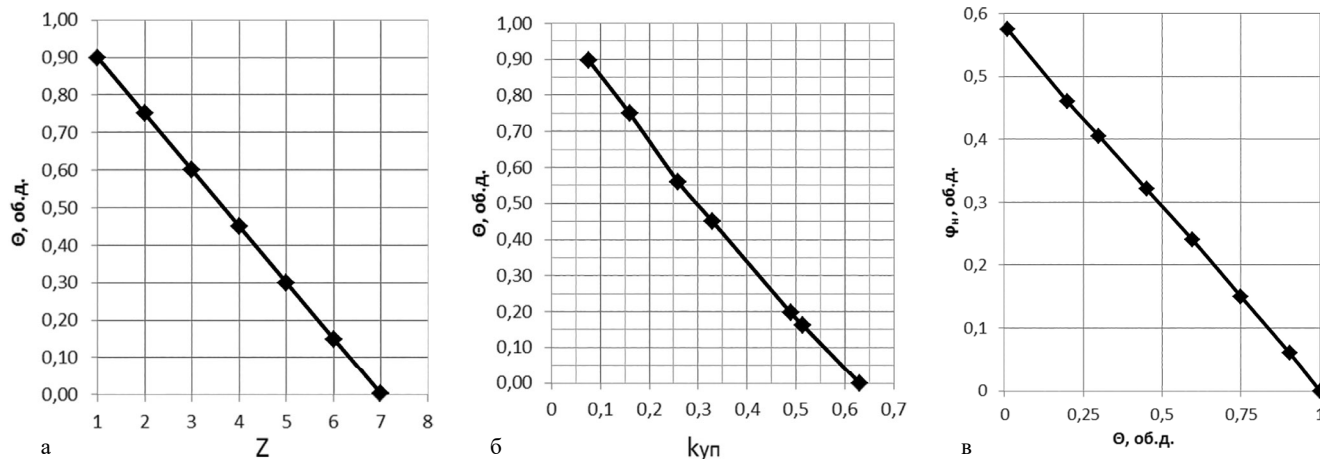


Рис. 2. Зависимость обобщенного параметра Θ для ДНПКМ от координационного числа Z (а), плотности упаковки $k_{уп}$ (б) и содержания кварцевого песка (ϕ_n) от Θ (в) при $\phi_m \approx 0,55$ об.д.

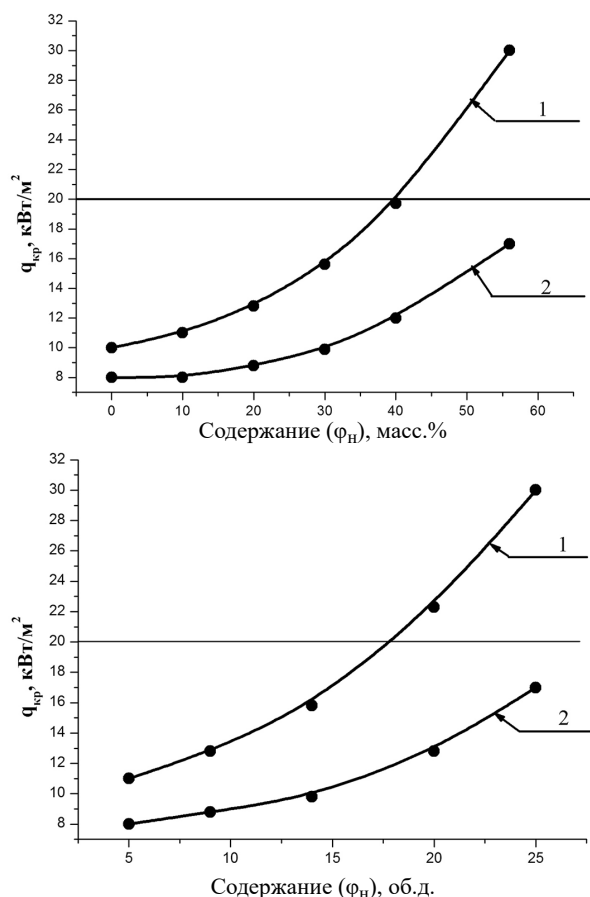


Рис. 3. Зависимость $q_{кр}$ покрытия для наливных полов на основе ДНПКМ с эпоксидной (1) и полиуретановой (2) матрицей от содержания кварцевого песка в массовых (а) и объемных единицах (б).

Из представленных на рис. 3 зависимостей видно, что при увеличении содержания вводимого в состав полимерных композиций инертного наполнителя значение $q_{кр}$ возрастает, что свидетельствует о повышении их устойчивости к воздействию теплового потока.

При содержании наполнителя ~15 об. % (~30 масс. %) наблюдается точка перегиба с дальнейшим повышением параметра $q_{кр}$, что хорошо совпадает с данными о переходе структуры от бесконечного кластера к первой тетраэдрической решетке в структуре ДНПКМ.

Следует отметить, что содержание кварцевого песка ~20 об. % (40 масс. %) для эпоксидных и полиуретановых покрытий при толщине 1,8–2,0 мм является максимально возможным по уровню обеспечения комплекса эксплуатационных свойств.

Как видно из рис. 3, устойчивость композиционных материалов к воспламенению существенно зависит от природы полимерной матрицы.

Установлено, что при максимальном содержании наполнителя ~20 об. % (40 масс. %) в покрытии с эпоксидной матрицей уже достигается нормативный уровень КППТП (20 кВт/м²) для напольных покрытий группы воспламеняемости не выше В2 (умеренновоспламеняемые), в то время как при таком же содержании наполнителя в полиуретановой композиции значение КППТП не превышает 12 кВт/м², что соответствует группе воспламеняемости В3 – легковоспламеняемые и является недопустимым для создания напольных покрытий на путях эвакуации и в зальных помещениях.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что покрытие на основе полиуретана является наиболее пожароопасным. В ходе проведения исследований было выполнено аналитическое описание экспериментальных зависимостей (рис. 3) КППТП $q_{кр}$ от содержания инертного наполнителя как в эпоксидной, так и в полиуретановой матрице при рассматриваемой толщине.

Аналитическое описание зависимостей, представленных на рис. 3а, имеет следующий вид:

$$q_{кр} = 9,99 + 7,91 \cdot 10^{-2} \phi_n + 1,96 \cdot 10^{-3} \phi_n + 5,37 \cdot 10^{-5} \phi_n$$

для покрытий наливных полов на основе ДНПКМ с эпоксидной матрицей и

$$q_{кр} = 7,98 + 1,53 \cdot 10^{-2} \phi_n + 2,21 \cdot 10^{-3} \phi_n + 1,67 \cdot 10^{-5} \phi_n$$

для покрытий наливных полов на основе ДНПКМ с полиуретановой матрицей.

Таким образом, при известном количественном содержании кварцевого песка по представленным формулам могут быть спрогнозированы численные значения КППТП. Такой прогноз имеет также существенное практическое значение и для случаев, когда известно экспериментально установленное значение КППТП для покрытия пола определенной толщины, исходя из которого можно оценить процентное содержание кварцевого песка в композиции, то есть решить обратную задачу.

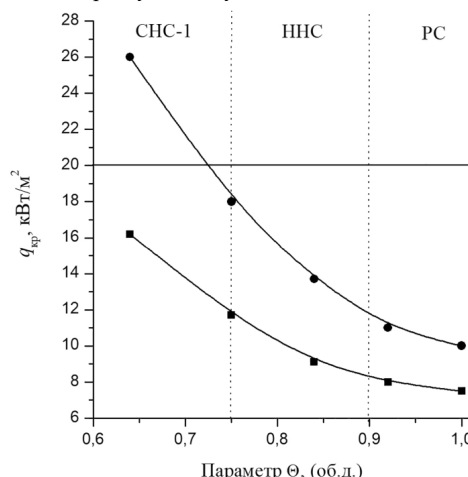


Рис. 4. Зависимость $q_{кр}$ покрытия для наливных полов на основе ДНПКМ с эпоксидной (1) и полиуретановой (2) матрицей от обобщенного параметра структуры Θ .

Для получения фундаментальных знаний о влиянии структуры ДНПКМ на их пожарную безопасность и параметр КППТП, полученные зависимости $q_{кр} = f(\varphi_n)$ были впервые перестроены в координатах от обобщенного параметра Θ структуры ДНПКМ (рис. 4) и параметров решеток – Z и $k_{уп}$ (рис. 5).

Из приведенных данных следует, что в области составов разбавленных ДНПКМ ($\Theta \geq 0,9$ об. д.) значение $q_{кр}$ практически не отличается от значений, характерных для исходных полимерных матриц (эпоксидная и полиуретановая).

Для низконаполненных ДНПКМ (Z от 1 до 2, $k_{уп} = 0,076–0,16$ и $0,90 > \Theta \geq 0,75$ об. д.) параметр КППТП закономерно возрастает, однако его значение как для эпоксидных, так и для полиуретановых ДНПКМ не достигает критического значения КППТП – 20 кВт/м^2 , что не позволяет их использовать для наливных полов с точки зрения пожарной безопасности.

Наиболее резкое возрастание параметра $q_{кр}$ наблюдается при переходе наполненных систем в область средненаполненных (группа СНС-1) с $2 \leq Z \leq 4$; $0,16 \leq k_{уп} \leq 0,34$ и $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д., однако дальнейшее снижение обобщенного параметра $\Theta < 0,45$ об. д. и переход структуры систем в группу СНС-2 с пределом текучести не позволяет их использовать по традиционной технологии получения наливных полов, вследствие высокой вязкости.

Следует отметить, что уже при $\Theta = 0,725$ об. д. ($Z > 2$ и $k_{уп} > 0,255$) для ДНПКМ на эпоксидной матрице достигается критическое значение параметра КППТП, при котором покрытия можно отнести к группе воспламеняемости не выше В2 (умеренно воспламеняемые). Для ДНПКМ на полиуретановой матрице даже при максимальном содержании дисперсного наполнителя (20 об.%) и $\Theta = 0,64$ об. д. значение параметра КППТП не превышает $\sim 16 \text{ кВт/м}^2$, что не соответствует требованиям к композиционным материалам для наливных полов по их пожарной безопасности (КППТП = 20 кВт/м^2).

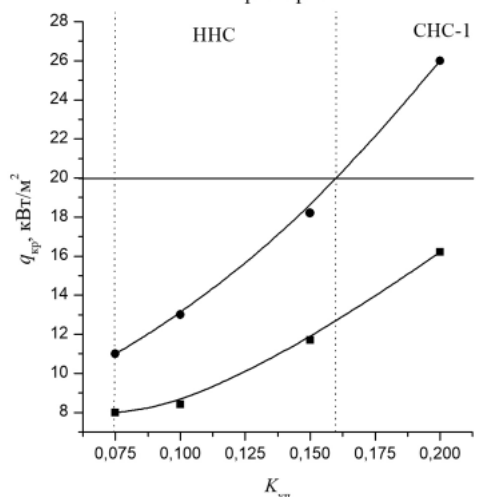
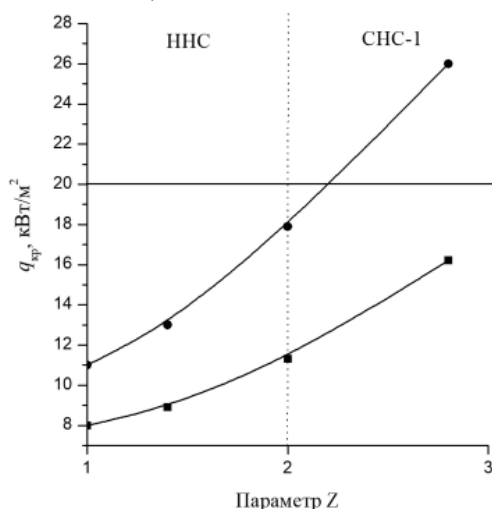


Рис. 5. Зависимость $q_{кр}$ покрытия из ДНПКМ для наливных полов на основе эпоксидной (1) и полиуретановой (2) матрицы от координационного числа решетки Z (а) и плотности упаковки $k_{уп}$ (б).

Представленные на рис. 1 зависимости обобщенного параметра Θ , как функция параметров решеток Z и $k_{уп}$, а также $\varphi_n = f(\Theta)$ позволяют представить зависимости параметра $q_{кр}$ от координационного числа Z и плотности упаковки $k_{уп}$ различных решеток, описывающих структуру ДНПКМ в рамках решетчатых моделей (рис. 5).

Как следует из рис. 5, при переходе структуры ДНПКМ от ННС к СНС (группа СНС-1) наблюдается резкое увеличение значения параметра КППТП, что происходит при $Z > 2$ и $k_{уп} > 0,16$, а обобщенный параметр Θ изменяется в интервале от 0,75 до 0,45 об. д.

Анализ кривых показывает, что на характер зависимостей основное влияние оказывает природа полимерной матрицы.

Очевидно, что для ДНПКМ с инертным наполнителем для наливных полов можно использовать полимерные матрицы с КППТП не ниже $\sim 9,0 \text{ кВт/м}^2$, тогда как при параметрах структуры $2 \leq Z \leq 4$; $0,16 \leq k_{уп} \leq 0,34$ и $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д. и содержании инертного наполнителя с параметром $\varphi_n = 0,55$ об. д. равным ~ 20 об. % (~ 40 масс. %) можно получать полимерные композиционные материалы группы воспламеняемости не выше В2 (умеренно воспламеняемые), т.е. не воспламеняющиеся при воздействии теплового потока в условиях испытаний по ГОСТ 30402-96, который соответствует значению КППТП не ниже 20 кВт/м^2 .

Таким образом, для выбора полимерных матриц для наливных полов можно установить критерий по значениям КППТП и вязкости, а пожарную безопасность ДНПКМ регулировать с помощью варьирования параметрами структуры дисперсных систем с инертным наполнителем: параметрами решеток Z и $k_{уп}$, а также обобщенным параметром Θ .

В результате проведенных исследований, установления закономерностей и описания структур ДНПКМ в рамках теории решеток и обобщенных параметров показана возможность создания полимерных покрытий для наливных полов, которые в условиях стандартных испытаний не воспламеняются при поверхностной плотности теплового потока $\sim 20 \text{ кВт/м}^2$, что позволяет расширить их область применения до отдельных помещений с повышенными требованиями пожарной безопасности, в частности, путей эвакуации и зальных помещений.

Литература

- Шестопалов А.А. Технологии устройства бетонных полов. // Строительство. Новые технологии. Новое оборудование. – 2007 г. – № 10. – С. 37–41.
- Лундин Л.М., Захарченко Д.В. Исследование и разработки в области промышленных полов//Лакокрасочные материалы и их применение – 2015 – №6 – С.16–19.
- Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]: Федер. Закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 22 июля 2008 г.: одобр. Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июля 2008 г. (в ред. Федер. Закона от 3 июля 2016 г. № 301-ФЗ). Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс»
- Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсионно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы – 2015. №9–10. С.29–36.
- ГОСТ Р 51032-97 Материалы строительные. Метод испытаний на распространение пламени.
- EN ISO 9239-1:2014. Reaction to fire tests for floorings. Part 1: Determination of the burning behavior using a radiant heat source.
- ASTM E648-86 Standard Test Method for Critical Radiant Flux of Floor-Covering Systems Using a Radiant Heat Energy Source.
- ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Ушакова О.Б., Суриков П.В., Прокопов Н.И., Гервальд А.Ю. и др. / Сборник научно-методических разработок кафедры ХТПП и ПК: Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов М.: МИТХТ 2014 с.1–71.
- Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Соколов В.И., Зарубина А.Ю., Шалгунов С.И., Синегасва А.В., Трофимов Д.А. / Обобщенные параметры структуры и реологические свойства дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров с инертным растворителем / Клеи, Герметики. Технологии – 2018 №5 с. 11–17.

Оптимизация формования полимерного композиционного материала с улучшенным комплексом характеристик

Optimization of molding the polymeric composite material with improved characteristics

Н.Н. РОДИОНОВ

N.N. RODIONOV

Филиал ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» в г. Сызрани, РФ

nnrod@mail.ru

Исследованы технологические режимы формования полимерного композиционного материала на основе фторопласта и кварцевой ткани. Проведено планирование эксперимента. Выполнена математическая обработка результатов. Эксперименты выполнены на промышленном оборудовании. Достигнуто улучшение характеристик материала.

Technological modes of forming a polymer composite material based on fluoropolymer and quartz fabric are investigated. Planning of experiment is carried out. Mathematical processing of the results is performed. Experiments were performed on industrial equipment. The material characteristics have been improved.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, оптимизация формования, математическая обработка результатов, диэлектрические характеристики, физико-механические характеристики.

Keywords: polymer composite material, optimization of molding, mathematical processing of results, dielectric characteristics, physical-mechanical characteristics.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-55-58

Введение

Армированные конструкционные пластики находят применение в радиоэлектронной аппаратуре, импульсных и цифровых устройствах бытового и специального назначения. Электроизоляционные и монтажные элементы (например, печатные платы устройств) должны обладать хорошими диэлектрическими характеристиками. Сами электронные устройства, а следовательно и диэлектрические компоненты, подвергаются сложным температурным и нередко физико-механическим воздействиям, что требует от материалов комплекса качественных и стабильных характеристик.

Другой областью применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются радиопрозрачные укрытия (РПУ) антенных устройств, РПУ должны обеспечить максимальное прохождение электромагнитного сигнала (с минимальными потерями) и защиту сложного радиотехнического устройства от комплекса различных атмосферных воздействий. Радиотехнические комплексы являются весьма дорогостоящими, поэтому к ПКМ предъявляются жесткие требования по пожаробезопасности – они должны быть негорючими, это существенно ограничивает область возможных для применения в РПУ полимерных материалов. Учитывая вышеприведенные условия, наиболее значимой является композиция фторопласт – кварцевая ткань [1].

Существенное влияние на исходные характеристики ПКМ, их стабильность в течение времени эксплуатации изделий, оказывает технологический процесс изготовления. Учитывая, что РПУ требуют обслуживания во время эксплуатации – замены панельных элементов, уточняется влияние эксплуатационных факторов и усложняются требования к ПКМ [2, 3], совершенствуются технологические режимы получения материалов.

Экспериментальная часть

Результаты технологических экспериментов контролировались путем оценки ряда диэлектрических, физико-механических и общифизических показателей. Комплекс показателей и их обоснование для оценки возможности применения материала в изделиях радиотехнического назначения были представлены в [1, 4]. В данной работе используется ограниченное количество следующих показателей, наиболее характерных для ПКМ.

Диэлектрические показатели: относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$.

Физико-механические показатели: разрушающие напряжения при растяжении армирующей ткани в направлении основы $\sigma_{\text{ро}}$ и в направлении утка $\sigma_{\text{ру}}$.

Общифизические показатели: плотность материала ρ , водопоглощение ω . Эти показатели позволяют доступно оценить пористость формируемого ПКМ.

Для оценки диэлектрических показателей выбран наиболее чувствительный резонансный метод с использованием дисковых образцов ПКМ, получаемых из листового слоистого пластика. Это единственный на данное время метод, не требующий дополнительной технологической обработки формируемого пластика при изготовлении образцов. Частота измерений составляла 9,365 ГГц, относительная погрешность при измерении ϵ – 1,8 %.

Указанная методика измерения $\text{tg}\delta$ позволяет определить абсолютную погрешность на уровне 0,00015–0,0007. Учитывая, что значения $\text{tg}\delta$ лежали в диапазоне 0,0002–0,002, такая погрешность является допустимой для оценки ПКМ; данный метод является наиболее точным для применяемой частоты.

Предел прочности материала при растяжении определялся на испытательной машине Р-0,5 со скоростью перемещения захвата 100 ± 10 мм/мин. Погрешность измерения σ с учетом инструментальной погрешности измерения геометрии образцов составила 6 %.

Общифизические показатели определялись по стандартным методикам с применением электронных весов типа ВЛР-200, погрешность $5 \cdot 10^{-4}$ г. Относительные погрешности для указанных характеристик ПКМ составляли 2–3 %.

В работе представлены исследования формования полимерного композиционного материала на основе фторопласта в качестве связующего и армирующей кварцевой ткани. Достоинства этого ПКМ для применения в изделиях, указанных выше, были рассмотрены в [1]. Формовался трехслойный композиционный материал. Использовалась ткань сатинового плетения на основе кварцевых волокон (ТС-8/3-К-0,28-ТО), пропитанная фторопластовыми суспензиями по стандартной технологии на промышленном оборудовании. Суспензии, применяемые для пропитки, представляли собой водный раствор фторопластов Ф-4Д, Ф-4МД, Ф-4ДУ, массовая доля которых по сухому остатку составляла 15–20%. После окончания процесса нанесения суспензий проводилось их спекание при температуре 260–280°C. При изготовлении фторлакотки использовались фторопластовые суспензии и кварцевая ткань из одних и тех же партий материалов. Слоистый пластик получали путем контактно-термической сварки однослойной фторлакотки с прокладкой между её слоями фторопластовой пленки типа Ф-4МБ. Структура слоистого пластика представлена на рис. 1.

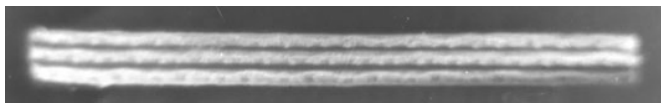


Рис. 1. Строение формируемого материала.

Пленка Ф-4МБ является сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом – фторированным этиленпропиленом и имеет возможность расплавляться при температуре 270–290°C. Таким образом, набирался трехслойный пакет ПКМ, который обкладывался полиимидной пленкой типа ПМ-А, а затем пластинами из нержавеющей стали. Полиимидная пленка, имея более высокую температуру плавления по сравнению с фторопластом, предотвращала прилипание фторопластовой ленточки к стальным нержавеющей пластинам. Пакет устанавливался между плитами пресса (плиты с электрическим обогревом) размером 600×600 мм, нагретыми до 180°C. Давление поднималось до значений 1–3 МПа (в зависимости от режима). Температура повышалась до заданного значения, при этой температуре пакет выдерживался в течение установленного времени, затем проводилось охлаждение в течение 15–18 часов. Таким образом изготавливался трехслойный пластик толщиной 1,2 мм (а также двухслойный толщиной 0,8 мм).

Результаты и их обсуждение

Исходным компонентом для ПКМ являлся однослойный композиционный полимер – фторлакоткань. Прежде чем перейти к изучению технологических режимов формования слоистого материала, были проведены исследования свойств исходного материала – фторлакоткани. Исследовано значительное количество материала, применяемого в производстве, всего более ста партий. Исходя из вышесказанного, для расчета прочности ПКМ нужно оценить разрушающее напряжение при испытании связанных пучков, т.е. ткани. Прочность полимерных композиционных материалов определяется также явлениями на границе раздела волокно-матрица, преимущественно химическими реакциями функциональных групп, и, в некоторой мере, механическим сцеплением, обусловленным микрошероховатостями, рельефом, дефектами поверхности волокон. Имеет место сцепление связующего за счет проникновения его в межволоконное пространство. В то же время, следует иметь в виду, что прочность волокон в 50–100 раз выше прочности полимерной матрицы, и именно они воспринимают основную нагрузку, т.е. прочность ПКМ пропорциональна доле волокна [5]. При проектировании ПКМ требуются значительные структурные исследования характеристик нитей, ткани, объемных долей компонентов, числа пор и т.д., статистические исследования. В работе [5] приводится расчетное выражение, не предполагающее взаимодействия компонентов между собой, т.е. компоненты ведут себя как «чистые» материалы.

$$\sigma_p = \sigma_v V_v + (1 - V_v) \sigma_m,$$

где σ_p – предел прочности композита; σ_v и σ_m – пределы прочности волокон ткани и матрицы соответственно; V_v – объемная доля волокон в композите.

Учитывая, что фторопласты не вступают в химические реакции со стеклом и обладают низкой адгезией, можно предположить, что компоненты не взаимодействуют. На основе экспериментальных исследований кварцевой ткани и применяемых фторопластов были получены их прочностные характеристики, которые использованы в расчетах. Расчетные прочностные характеристики композиции для содержания фторопласта в композиции 75 % составили: разрушающее напряжение в направлении основы $\sigma_{po} = 110$ МПа; разрушающее напряжение в направлении утка $\sigma_{py} = 75$ МПа.

Была проведена статистическая обработка результатов определения разрушающего напряжения при растяжении фторлакоткани (однослойный материал: фторопластовые эмульсии с ТС-8/3-К-ТО). Наблюдался разброс по указанному показателю: вдоль основы от 54 МПа до 206 МПа, вдоль утка от 22 МПа до 110 МПа. Оценка с заданной достоверностью несущей способности разрабатываемого ПКМ требует знания закона распределения показателя, для чего была проведена статистическая обработка измеряемого показателя. Основываясь на [6, 7, 8] было сделано предположение о нормальном законе распределения исследуемого показателя, определены гистограммы разрушающего напряжения при растяжении

ПКМ по основе и утку. Проверена гипотеза о нормальном распределении с использованием критерия χ^2 . Опуская математическую обработку, приводятся параметры нормального распределения с доверительной вероятностью 90 %:

Средние значения разрушающего напряжения составили: для распределения по основе $\sigma_{po} = 114$ МПа, для распределения по утку $\sigma_{py} = 67$ МПа.

Средние значения экспериментальных показателей согласуются с расчетными величинами (для доли фторопласта 75%), полученными для «чистых» компонентов, что дает основание предполагать слабую адгезионную связь фторопласта и кварцевых волокон. Результаты исследований позволили обоснованно применять материал для промышленных изделий.

Были проведены исследования для оптимизации технологических процессов получения ПКМ. Однородность (по площади листов ПКМ) формируемого материала определялась следующим образом: на листах выбирались пять контрольных мест: в центре листа – М3, на диагоналях – места М1–М2, М4–М5 на расстоянии 100–200 мм от вершины угла листа.

Планирование технологического эксперимента выполнено по методу Бокса-Уилсона, широко применяемого в исследовательских работах. Априорно введен ряд ограничений на основе литературных данных и предварительных опытных работ.

Нижний температурный уровень при формовании ПКМ определен величиной 290°C, исходя из температуры плавления пленки Ф-4МБ 270–290°C [9]. Верхний уровень определен температурой 360°C. Это связано с тем, что при 370°C начинается заметная деградация фторопласта Ф-4МБ, наблюдается выделение летучих веществ, опасных для здоровья людей. Интервал давления был предварительно ограничен значениями от 0,5 МПа до 3 МПа. Нижний уровень давления рекомендован для сварки фторопласта с применением пленки Ф-4МБ [9], верхний обусловлен тем, что в предварительных экспериментах при давлении 3 МПа наблюдались повреждения армирующей ткани – «передавливания». При формовании стеклопластиков со связующим, не требующим отверждения (фторопласт), в технологическом процессе присутствует время расплава (время выдержки при заданной температуре) пленки. При сварке с применением пленки Ф-4МБ время расплава составляет 3–8 минут. Поскольку изготавливаемый композит состоял из трех слоев фторлакоткани, время выдержки при заданных температурах определено равным $\tau_{\text{выд}} = (20 \pm 5)$ минут, т.е. необходимым для расплава всех трех слоев пленки Ф-4МБ. Рабочие температуры при формовании высоки, поэтому требуется время для охлаждения пластин до приемлемой при обслуживании пресса температуры, $\tau_{\text{охл}}$. Общее время формования равно

$$\tau_{\text{выд}} = \tau_{\text{наг}} + \tau_{\text{выд}} + \tau_{\text{охл}},$$

где $\tau_{\text{наг}}$ – время нагрева до заданной температуры.

Согласно принятым выше ограничениям число факторов установлено равным двум: температура и давление. Было проведено сокращение объема эксперимента за счет исключения времени выдержки, т.к. оно значительно меньше времени $\tau_{\text{выд}} + \tau_{\text{охл}}$, которое составляет до 12 часов, а также по экономическим соображениям ввиду высокой стоимости фторлакоткани. Математическое планирование эксперимента проведено по типу 2². Исходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные данные эксперимента по формованию.

Факторы	Уровень факторов			Интервалы варьирования
	нижний	средний	верхний	
X_1 – температура, °C	290	310	330	20
X_2 – давление, МПа	0,5	0,75	1	0,25

С целью выявления зависимости характеристик материала от его структуры, было проведено формование при температуре 270°C, являющейся нижним значением температуры расплава пленки Ф-4МБ. Этот режим не включен в матрицу планирования. При таком режиме предполагалось получить материал с наименьшей плотностью, для сравнения получаемых результатов.

С каждого исследуемого места формируемых листов отбиралось по пять образцов на показатель. Суммарное количество образцов на показатель, для каждого режима формования 125 (по пяти сформованным за один цикл листам).

Исследование однородности характеристик материала на формуемых листах ПКМ показало, что контролируемые места имеют различные значения плотности материала. Значения величин плотности материала от места на листе (М) для 3-й (средней) пластины обогрета представлены на рисунке 2.

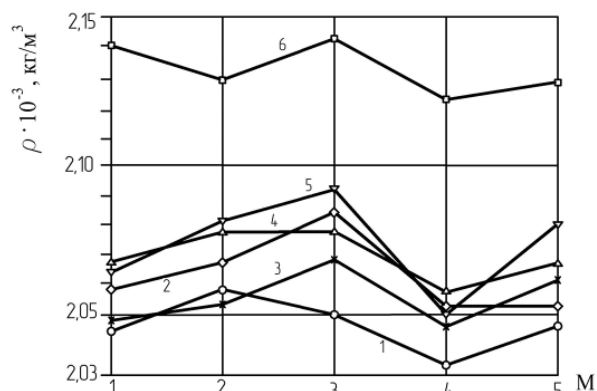


Рис. 2. Зависимость плотности ПКМ от места на пластине «М1–М5» при различных режимах формования: 1–6; параметры режимов в табл. 2.

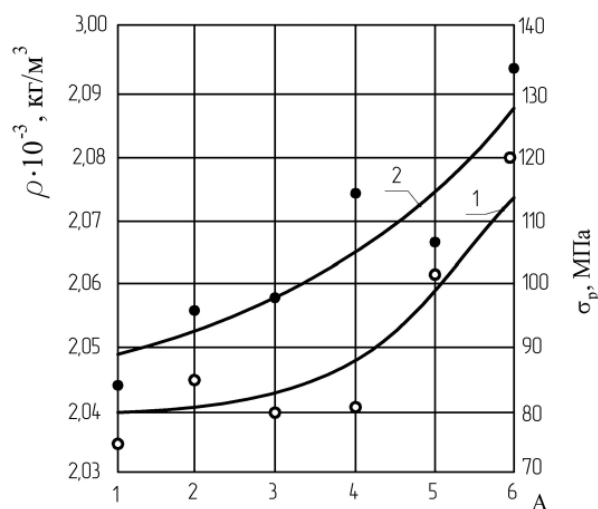


Рис. 3. Зависимости прочности σ_{p0} (1) и плотности ПКМ ρ (2) от режимов формования.

Неравномерность плотности по пластине для контролируемых мест «М» характерна для всех шести исследуемых режимов формования. Для режима 6, при котором имеет место наибольшая плотность материала, снижается неоднородность плотности по пластине. На рис. 3 представлены зависимости характерных контролируемых показателей ПКМ (плотности материала — ρ и предела прочности при растяжении — σ_p), в зависимости от режимов формования.

Таблица 2. Значения контролируемых параметров формуемого материала.

Исследуемые показатели	Режимы формования и значения показателей					
Номер формования, А	1	2	3	4	5	6
Температура формования, °С	270	270	290	290	330	330
Давление формования, МПа	0,5	1	0,5	1	0,5	1
Водопоглощение за 24 часа, %	0,126	0,094	0,091	0,087	0,079	0,030
Плотность, кг/м³	2044 16	2056 14	2058 10	2074 17	2066 18	2094 25
Разрушающее напряжение при растяжении по основе, МПа	75,7 15,8	85,5 5,5	80,3 8,3	81,1 5,1	102,4 11,5	120,8 9,3
Разрушающее напряжение при растяжении по утку, МПа	67,3 6,9	76,0 9,7	63,0 7,6	57,6 6,2	75,9 7,4	75,4 6,2
Диэлектрическая проницаемость	2,410 0,020	2,407 0,023	2,418 0,017	2,440 0,017	2,433 0,020	2,444 0,022
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,00036 0,00003	0,00037 0,00005	0,00035 0,00003	0,00038 0,00005	0,00037 0,00003	0,00047 0,00005

Примечание. Под значением показателя дано среднее квадратическое отклонение S.

При возрастании плотности ПКМ наблюдается рост предела прочности. Сводная информация по исследуемым параметрам, в зависимости от режимов формования представлена в таблице 2. Характеристики рассеяния показателей определяются среднеквадратическим отклонением.

Для оценки влияния действующих факторов определены уравнения регрессии вида:

$$y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2,$$

где y_i — параметр оптимизации; b_0, b_1, b_2 — коэффициенты уравнения; x_1, x_2 — действующие факторы.

Проведена проверка адекватности математических моделей для исследуемых показателей путем оценки однородности дисперсии с помощью критерия Фишера для уровня значимости $\alpha = 0,05$. Коэффициенты при x_1 и x_2 в уравнениях регрессии, для всех исследуемых параметров, кроме уравнений для разрушающего напряжения при растяжении, оказались незначимы, т.е. их абсолютные величины меньше доверительных интервалов. Незначимость коэффициентов уравнений можно объяснить разбросом результатов экспериментов и неоднородностью исходного материала — фторлакоткани, малыми изменениями контролируемых параметров. Однако для уравнения прочности при растяжении коэффициент b_1 при температуре формования оказался значимым.

Разброс показателей как по пластине, так и по всему формуемому пакету, не превышает средних значений разброса характеристик, свойственных слоистым пластикам. Для разрушающего напряжения при растяжении коэффициент вариации составляет 8–15%, для диэлектрической проницаемости 0,8–1,0%, для тангенса угла диэлектрических потерь 8–15%. Большой разброс характеризует водопоглощение — 50%, но для оптимальных режимов сама величина водопоглощения имеет весьма низкое значение.

По данным табл. 2 видно, что в режимах 5 и 6 (температура 330°С) материал обладает наибольшей прочностью и плотностью, несколько возрастают диэлектрические показатели вследствие снижения пористости, имеющей весьма низкое для стеклопластиков значение $\approx 3\%$. Возрастание значения показателей (водопоглощение снижается) при температуре 330°С имеет следующее объяснение. При температурах 270°С и 290°С расплавляется пленка Ф-4МБ и фторлакоткань сваривается. В режимах 5 и 6 задана температура 330°С, эта температура является температурой плавления фторопласта Ф-4Д, который входит в состав фторлакоткани, в этом режиме улучшаются реологические свойства фторопласта Ф-4Д [10]. Снижение вязкости компонента Ф-4Д, находящегося в непосредственном контакте с армирующей тканью, способствует проникновению Ф-4Д между нитями ткани, что снижает пористость ПКМ и увеличивает его прочность при растяжении.

В следующем этапе планирования эксперимента был проведен расчет крутого восхождения для исследования разрушающего напряжения при растяжении. Однако опыты, проведенные при повышении давления на один шаг (температура 330°С, давление 1,25 МПа), равный интервалу варьирования, показали, что на формуемых

листах ПКМ наблюдается передавливание (разрыв нитей) ткани. Это указывает, что дальнейшее увеличение значения воздействующего фактора невозможно. Оптимальными параметрами формования приняты удельное давление 1 МПа и температура 330°C.

Согласно данным, представленным в табл. 2, изменение исследованных параметров согласуется с изменением плотности материала. Процентное соотношение компонентов – фторопласта и кварцевой ткани – сохранялось постоянным, поэтому на плотность ПКМ может влиять лишь пористость, что дает основание ввести плотность как аргумент в исследуемых моделях. С увеличением плотности возрастает предел прочности при растяжении, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь; водопоглощение снижается. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от плотности ПКМ представлены на рис. 4.

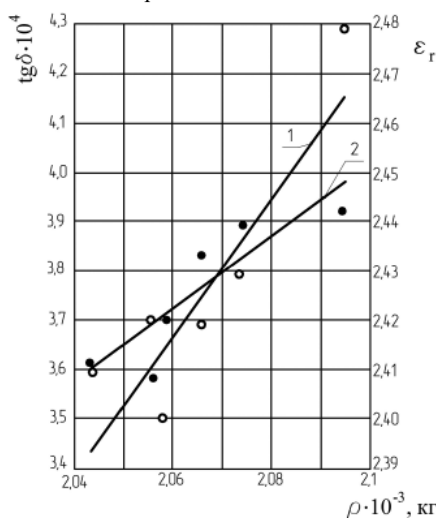


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ (1) и диэлектрической проницаемости ϵ (2) от плотности ПКМ ρ .

Полученные зависимости описываются линейными уравнениями, в которых прочность имеет размерность МПа, водопоглощение в процентах, а плотность для удобства записи имеет размерность г/см^3 .

Разрушающее напряжение при растяжении:

в направлении основы: $\sigma_{\text{ро}} = -1277 + 661\rho$;

в направлении утка: $\sigma_{\text{ру}} = -841 + 439\rho$.

Тангенс угла диэлектрических потерь:

$\text{tg} \delta = -0,002649 + 0,001463\rho$.

Диэлектрическая проницаемость: $\epsilon = 0,735 + 0,8182\rho$.

Водопоглощение: $\omega = 4,32 - 2,05\rho$.

Проверка адекватности уравнений проведена по критерию Фишера. Все математические модели адекватны с достоверностью $q = 0,95$. Выражение для оценки водопоглощения можно использовать лишь для сравнительной качественной оценки характеристик ПКМ, т.к. в параметре «плотность» учитывается и закрытая пористость, которая может быть недоступна при водопоглощении. Уравнения позволяют определить и спрогнозировать показатели слоистого материала на основе фторопласта и кварцевой ткани при содержании компонентов: фторопласта 80 %, кварцевой ткани 20 % (содержание фторопласта повысилось до 80 % за счет пленки Ф-4МБ).

Следовательно, плотность ПКМ является обобщенной характеристикой для рассмотренных показателей.

Таблица 3. Значения характеристик ПКМ в зависимости от температуры загрузки и выгрузки материала из пресса.

Значения параметров	Режимы загрузка-выгрузка					
	1	2	3	4	5	6
Температура загрузки, °C	50	50	50	75	150	160
Температура выгрузки, °C	215	110	55	155	77	60
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	по основе по утку	83	82	88	106	107
		54	65	64	68	78
Диэлектрическая проницаемость	2,456	2,487	2,4480	2,458	2,513	2,464
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg} \delta \cdot 10^4$	5,8	5,0	6,8	5,7	5,8	6,0
Плотность, кг/м^3	2066	2100	2107	2117	2118	2109

Для оптимизации режима формования и времени техпроцесса проведена оценка влияния температуры загрузки (установки) и выгрузки (снятия) пакета ПКМ из пресса при выбранных оптимальных режимах формования: температура 330°C, давление 1 МПа и время выдержки 20 минут. Результаты представлены в таблице 3.

В режимах 4–6 получается более прочный материал как по основе, так и по утку, что можно объяснить большим уплотнением материала в результате снижения пористости до $\approx 2,0\%$, т. е. следствием более длительного воздействия давления при охлаждении пресса. Для выгрузки принята температура пресса менее 155°C, для загрузки может быть принята температура 150–160°C (режимы 5–6). Более высокая температура усложняет обслуживание пресса. Для выгрузки приводится средняя температура во время процесса, которая в начале выгрузки выше на 5–7°C, а в конце ниже на эту же величину.

Выводы

- статистическая обработка значительного числа партий фторлакоткани по одному из важнейших показателей – прочности, позволила установить вероятность распределения этого показателя, что имеет определяющее значение для получения достоверных характеристик формуемого слоистого пластика;
- планирование эксперимента дало возможность оптимизировать испытания на производственном оборудовании, сократив расход дорогостоящих материалов и процесс внедрения полученных результатов;
- был установлен обобщенный показатель – плотность материала, позволивший оценивать характеристики по эмпирическим зависимостям;
- проведенные исследования позволили увеличить прочность формуемого материала на 25–35%;
- достоверность результатов подтверждается математической обработкой.

Литература

1. Родионов Н.Н. Электроизоляционный материал на основе фторопласта и кварцевой ткани для электронных приборов СВЧ техники // Электротехника. 2001. № 8. С. 51–54.
2. Радиопрозрачные укрытия радиолокационных станций: [сайт]. Специальное конструкторско-технологическое бюро «Пластик». URL: <http://www.sktb-plastik.ru/144/> (дата обращения: 16.11.2017).
3. Крутов М.М., Трефилов Н.А., Пикуль А.И., Шубин В.А., Панков А.В., Круглов К.И. Многослойные диэлектрические изделия. INTERMATIC – 2014. Ч. 4. МИРЭА. URL: <http://www.conf.mirea.ru/CD2014/pdf/p4/57.pdf> (дата обращения: 13.02.2018).
4. Родионов Н. Н. Прогнозирование старения композиционных полимеров с улучшенными диэлектрическими характеристиками // Пластические массы. 2011. № 10. С. 27–29.
5. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами. // Новые материалы и новые технологии. М.: ВНИИЦентр. 1985 г. Вып. 12. 132 с.
6. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия, 1975. 272 с.
7. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Композиционная прочность и деформативность пластиков. Рига.: Зинатне, 1966. 260 с.
8. Гуняев Г. М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 230 с.
9. Сварка полимерных материалов: справочник / К.И. Зайцев, Л.Н. Мицок, А. В. Богдасhevский и др.; под общ. ред. К.И. Зайцева, Л.Н. Мицок. М.: Машиностроение, 1988. 312 с.
10. Логинова Н. Н., Подлеская Н. К., Кочкина Л. Г. и др. Реологические свойства фторосодержащих полимеров различного состава и строения. // Пластические массы. 1988. №7. С. 24–26.

Винильные MQ-смолы (обзор) Vinyl-functional MQ-resins (review)

С.В. ВИНОГРАДОВ, А.Н. ПОЛИВАНОВ, Е.А. ЧУПРОВА

S.V. VINOGRADOV, A.N. POLIVANOV, E.A. CHUPROVA

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»

info@eos.su

Приведен обзор литературных и патентных источников, а также рекламных материалов зарубежных компаний, имеющих в открытом доступе, по получению, применению и фирмам – производителям винильных MQ-смол. Показан вклад винильных MQ-смол в создание кремнийорганических материалов, нашедших широкое применение в различных областях современной техники, медицины и в быту.

The review of literature and patent sources, as well as advertising materials of foreign companies, available in the public domain, on the synthesis, application and manufacturers of vinyl-functional MQ-resins. The contribution of vinyl MQ resins in the creation of organosilicon materials, widely used in various fields of modern technology, medicine and in everyday life, is shown.

Ключевые слова: винильные MQ-смолы, получение винильных MQ-смол, производство винильных MQ-смол, применение винильных MQ-смол, производители винильных MQ-смол

Keywords: vinyl-functional MQ-resins, vinyl-functional MQ-resins synthesis, vinyl-functional MQ-resins application, vinyl-functional MQ-resins manufacturers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-59-65

Под традиционным названием «MQ-смолы» обычно понимают кремнийорганические (КО) олигомеры, молекулы которых состоят в основном из структурных фрагментов $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (М) и $\text{SiO}_{4/2}$ (Q). Благодаря специфическому строению и свойствам они находят широкое применение в производстве современных высокотехнологичных полимерных композиционных материалов (КМ). В настоящее время MQ-смолы производятся в промышленных масштабах во многих странах мира [1].

Ассортимент выпускаемых MQ-смол включает винильные, гидридные, гидроксильные и прочие смолы, различающиеся по содержащимся в них функциональным группам или органическим радикалам. Наибольшее распространение получили гидроксилсодержащие (или метильные) смолы. MQ-смолы с винильными функциональными группами менее известны в нашей стране. Однако в последнее время интерес к винильным MQ-смолам растет за счет использования их в современных КО-композициях, вулканизующихся по реакции гидросилилирования, под действием облучения, а также в композициях перекисного отверждения.

В связи с этим в настоящем обзоре предпринята попытка обобщить имеющиеся на сегодня в открытом доступе данные по MQ-смолам с винильными функциональными группами, а именно, по способам их получения, применению и основным фирмам-производителям.

Получение винильных MQ-смол

Для получения винильных MQ-смол используются те же методы, что и для получения «обычных» метильных MQ-смол – это гидролитическая поликонденсация (ГПК) разнофункциональных силановых мономеров (М – моно, D – ди, Т – три и Q – тетра) и триметилсилилирование (ТМС) кремниевых кислот и силикатов, которые подробно описаны в обзорных работах [2–4].

Получение винильных MQ-смол методом ГПК описано во многих патентах [5–10].

Смолы типа $\text{MDV}^{\text{vin}}\text{TQ}$ синтезировали методом ГПК в лабораторных условиях [11].

Компания Bayer Silicones патентует жидкую смолу, содержащую звенья $\text{Vin}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{EtO}_{1/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$, которую получали ГПК [12].

Экеланд (Ekeland) рекомендует проводить синтез винильных MQ-смол в непрерывном режиме, что, по мнению автора, должно обеспечить стабильность готового продукта [13, 14].

Получение MQ-смол ТМС кремниевых кислот и силикатов привлекательно доступностью и дешевизной исходных материалов [15]. Пример получения винильных MQ-смол можно найти в японском патенте [16].

В работе Лин Шао (Lin Shaow) [11] описан лабораторный синтез смол типа $\text{MDV}^{\text{vin}}\text{Q}$ и $\text{MMV}^{\text{vin}}\text{Q}$ ТМС жидкого стекла по классической методике, изложенной в патентах [17, 18].

Этот же метод синтеза винильных MQ-смол использован компаниями Dow Corning [19] и Blue Star Silicones, France [20]. В обоих патентах отдельные стадии процесса получения винильных MQ-смол проводятся в непрерывном режиме.

Известны методы получения винильных MQ-смол, основанные на «функционализации» товарных метильных MQ-смол с остаточными гидроксильными группами. Так, Лентц (Lentz) заявил метод прививки диметилвинилсилокси- групп на MQ-смолы, заключающийся в кипячении 65%-го раствора смолы с диметилвинилхлорсиланом в течение 10 часов [21].

Льюис (Lewis) и др. описали синтез смолы с молекулярной формулой $\text{M}_{0,74}\text{V}^{\text{vin}}_{0,07}\text{Q}$ силилированием гидроксилсодержащей MQ-смолы дивинилтетраметилдисилованом $([\text{Me}_2\text{VinSi}]_2\text{NH})$ [22].

Риверс-Феррелл и др. (компания Dow Corning) патентуют сополимерную силиконовую смолу с алкенилдиметилсилокси-звеньями, которую получали обработкой MQ-смолы с содержанием гидроксильных групп 6,3% 5-гексенилдиметилхлорсиланом [23].

Компания General Electric предложила способ «функционализации» товарных MQ-смол нагреванием их с дисилоксаном или хлорсиланом в присутствии катализаторов – линейного фосфонитрихлорида, короткоцепочечного фосфазена или сильной кислоты типа трифторметансульфокислоты [24].

В более позднем патенте компании Dow Corning модификацию силанольных MQ-смол проводят обработкой последних диметилвинилхлоридом в полярном органическом растворителе [25].

В патенте РФ [26] винилсодержащую смолу с MV^{vin} и/или DV^{vin} звеньями получали каталитической перегруппировкой силанольной MQ-смолы с дивинилтетраметилдисилованом и/или метилвинилциклотетрасилоксаном в присутствии кислого катализатора (сульфокатионит КУ-23). Процесс проводили при перемешивании в течение 6–8 часов при 60–90°C.

Винильные MQ-смолы можно также получать методом ацидолиза, который известен по работе Н.С. Лезнова [27]. Полу-

чение силиконовых смол методом ацидолиза практикуется в ГНИИХТЭОС уже на протяжении почти полувека. Процесс получения винильных MQ-смол заключается в обработке ледяной уксусной кислотой смеси тетраэтоксисилана или этилсиликата с винилсодержащими органотоксисиланами или дивинилтетраметилдисулфоксидом в присутствии сильной кислоты [28, 29].

Применение винильных MQ-смол

Эластомеры. Применение винильных MQ-смол для усиления кремнийорганических эластомеров было впервые заявлено в патентах Нельсона (Nelson, компания Dow Corning) [5] и Модика (Modic, компания General Electric) [30] в 60-х гг. прошлого столетия. Начиная с этого времени и по сегодняшний день, винильные MQ-смолы широко используют для улучшения эксплуатационных свойств кремнийорганических эластомерных изделий и материалов. Это подтверждается тем, что каждый из вышеупомянутых патентов согласно базе данных патентного Бюро США (USPTO) процитирован более 100 раз.

Наиболее часто винильные MQ-смолы используют в эластомерных композициях, отверждающихся по реакции полиприсоединения (*addition-curing* – аддитивное отверждение). Композиции представляют собой, как правило, смесь полидиметилсилоксанового каучука с концевыми винильными группами, метилгидридполисилоксана в качестве сшивающего агента и катализатора. В составе композиций могут присутствовать также дисперсные наполнители и ингибиторы вулканизации. Вулканизация композиции происходит под действием катализатора гидросилилирования (комплексные соединения платины или рутения) и значительно ускоряется при нагревании. Ниже приводятся некоторые примеры использования винильных MQ-смол в эластомерных композициях аддитивного отверждения.

Жидкие органополисилоксановые композиции [5], содержащие в своем составе силиконовый каучук с концевыми винильными группами, полиметилгидридсилоксан и до 25% смолы типа $MM^{Vin}Q$, после отверждения имели твердость 50 по Дурометру, прочность на разрыв – до 6 МПа, удлинение – 100% и предназначались для изготовления формованных изделий и электрической изоляции.

Отверждаемые платиновым катализатором заливочные композиции [30] содержат от 20 до 50 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) смолы типа $MD^{Vin}Q$. Отвержденный материал характеризуется прочностью на разрыв более 10,5 Н/мм.

Компания Dow Corning в 1969 г. получила патент на ингибирование платинового катализатора в системах аддитивного отверждения за счет применения соединений ацетилена [31]. В качестве композиций использовали товарный заливочный компаунд, содержащий полидиметилсилоксан с концевыми винильными группами, метилгидридполисилоксан, силиконовую смолу типа $MM^{Vin}Q$ и платиновый катализатор.

Латентный платиновый катализатор компании Dow Corning, содержащий диметилсульфоксид [32], позволял продлить срок жизни композиции аддитивного отверждения с участием смолы $MM^{Vin}Q$ при комнатной температуре до двух месяцев. При нагревании до 150°C эти композиции отверждались за несколько минут.

Вулканизуемая при комнатной температуре композиция компании Shin-Etsu содержит смолу типа $MM^{Vin}Q$ и используется для капсулирования, для изготовления форм, а также в качестве покрытия [33].

Винильные смолы типа $MD^{Vin}Q$ входят в состав отверждаемой платиной эластомерной композиции, которая используется для изготовления прецизионных силиконовых форм для копирования кожаных изделий, в том числе, выполненных из «бланшированной» (*buffed crust*) кожи [34].

Силиконовая эластомерная композиция компании Shin-Etsu, отверждаемая платиновым катализатором, содержит $MM^{Vin}Q$ -смолу и кремнеземный наполнитель (кварцевую муку) и обладает в отвержденном состоянии низкой влагонепроницаемостью [35]. Рекомендуется для капсулирования электронных компонентов – керамических резисторов, конденсаторов и диодов.

Компании Shin-Etsu и DC Toray Silicone патентуют отверждаемые полиорганосилоксановые композиции, содержащие винильные MQ-смолы типа $MM^{Vin}Q$. Композиции используют для получения электроизоляционного эластомерного материала, который

предназначен для изоляции и герметизации высоковольтных цепей, электронно-лучевых трубок телевизоров (*Braun tubes*), проводов и кабелей пониженной горючести, а также в качестве адгезива для гибких печатных плат [36, 37].

Винильные MQ-смолы, рассматриваемые иногда как растворимые усиливающие наполнители, особенно востребованы в оптически прозрачных композициях, где они могут являться альтернативой пирогенному кремнезему, модифицированному гексаметилдисулфидом [22, 117]. Так, например, компания General Electric патентует адгезивную эластомерную композицию для склеивания листового оргстекла и ремонта силиконовых форм, которая содержит смолы типа $MD^{Vin}Q$ [38]. Прозрачные эластомерные адгезивные композиции, отверждаемые платиновым катализатором, содержат полидиорганосилоксан с концевыми винильными группами, смолу типа $MD^{Vin}Q$, гидридсилоксановый сшивающий агент с SiO_2 -звеньями и промотор адгезии – продукт частичного гидролиза винилтриэтоксисилана [39].

Эластомерные адгезивные композиции, содержащие винильные MQ-смолы и использующие различные промоторы адгезии, описаны также в патентах [40–42]. Композиции отверждаются при относительно низких температурах и используются с такими материалами, как пластик, металлы, стекло.

Эластомерные композиции с участием винильных MQ-смол используют в качестве покрытий с повышенным грязеотталкивающим эффектом и высоким светопропусканием для мембранных конструкций, выполненных из негорючих пластиков и стеклоткани, – прозрачных крыш и стен крупных спортивных сооружений, школ, выставок [43–47].

Жидкие полиорганосилоксановые композиции, отверждающиеся с образованием легко деформируемых оптически прозрачных эластомерных гелей, включают MQ-смолы с винильными группами типа $MM^{Vin}Q$, которые рассматриваются как замена усиливающих кремнекислотных наполнителей. Получаемые эластомерные гели используют для изготовления световодов [48, 49] или позиционно-чувствительных оптических волноводов (*optical waveguides*) [50]. Такое же применение смол типа $MM^{Vin}Q$ описано в патентах компании Dow Corning [51, 52].

В отверждаемой полиорганосилоксановой композиции компании General Electric [53, 54], применяемой в качестве защитного покрытия оптического волокна, содержится более 50% винильной MQ-смолы типа $MD^{Vin}Q$. После отверждения материал покрытия имеет прочность на разрыв 6–7 МПа, удлинение 100%, твердость по Шору 60–80 усл. ед.

Компания Toray Silicone представила композицию для покрытия оптического кварцевого волокна, в состав которой входит жидкая MQ-смола, содержащая звенья M^{Vin} , D и Q [55].

Оптически прозрачные полиорганосилоксановые композиции, содержащие смолы с M, M^{Vin} и Q звеньями, предложено использовать в оптике для изготовления окон, экранов и линз [56].

Компания Shin-Etsu для получения контактных линз с высокой проницаемостью кислорода, прозрачностью и гидрофильной природой использует силиконовую композицию с винильной MQ-смолой. После отверждения линзу обрабатывают электрическим разрядом при низкой температуре [57].

Фирма Bayer (Германия) патентует оптически прозрачную силиконовую композицию с участием жидкой винильной MQ-смолы с формулой $[SiO_{4/2}][CH_3)_2CH_2=CHSiO_{1/2}]_{1,0}[EtO_{1/2}]_{0,4-0,5}$, применяющуюся для изготовления контактных линз, склеральных контактных линз и интраокулярных линз [58].

В [59] патентуются эластомерные композиции с винильными MQ-смолами, которые используются для изготовления складных интраокулярных линз с показателем преломления не менее 1,48.

Винильная MQ-смола, содержащая алкокси-группы, используется фирмой Bayer для создания оптически прозрачного материала на базе полисилоксанов аддитивного отверждения для получения окклюзионных отпечатков зубного ряда при протезировании и в ортодонтии [60]. Для стоматологии предназначены также двухкомпонентные полиорганосилоксановые композиции (слепочные массы) с винильными MQ-смолами, отверждаемые по механизму полиприсоединения и образующие эластомеры с высокими значениями твердости и модуля эластичности [61, 62].

Для крепления кристалла в светодиодах (LED) фирма Shin-Etsu использует силиконовую эластомерную композицию аддитивного отверждения, в составе которой присутствует винильная MQ-смола. При отверждении композиция образует продукт с высокой твердостью, хорошей термостойкостью, прозрачностью и светопропусканием в диапазоне малых длин волн [63].

Состав для капсулирования светодиодов (LED) получают с использованием винильных MQ-смола типа $MM^{Vin}Q$ и $M^{Vin}DQ$ [64].

Отверждаемая композиция [65], содержащая в качестве компонента смолу типа $MM^{Vin}Q$, образует силиконовый эластомер с высокой оптической прозрачностью и эластичностью.

Силиконовая композиция аддитивного отверждения, содержащая смолу $MD^{Vin}Q$ (с 0,5–3,5% (мас.) винильных групп), образует высокопрозрачный эластичный материал, который не меняет светопропускания при действии повышенных температур [66].

Описано использование винильных MQ-смола в составах на основе жидких силиконовых каучуков (Liquid Silicone Rubber, LSR), перерабатываемых методом литьевого инъекционного формования (Liquid Injection Molding, LIM) [67–69]. Этот метод позволяет массово производить долговечные эластичные силиконовые изделия различного назначения. Представленные композиции имеют низкую вязкость в неотвержденном состоянии при комнатной температуре и отверждаются при нагревании до 150°C с образованием эластомера с высокими физико-механическими свойствами.

Экструдруемые резиновые смеси на основе жидкого винилполисилоксана, отверждаемые в присутствии платинового катализатора, содержат в своем составе до 30 мас. ч. смолы типа $MM^{Vin}Q$, а также высокодисперсный кремнеземный наполнитель, модифицированный винилсилоксаном. Получаемые вулканизаты имеют прочность на разрыв 7,0–8,5 МПа, прочность на раздир 50 Н/мм при удлинении 500–700%. Высокие физико-механические свойства вулканизатов сохраняются при длительном нагревании при 150°C [70].

Многослойные ламинаты (из металла, пластика и стекла) для изготовления гибких печатных плат компании GE содержат силиконовые адгезивные композиции, вулканизуемые по реакции полиприсоединения. В состав композиции входят $MD^{Vin}Q$ -смолы с содержанием винильных групп 0,6–0,7% (мас.) [71].

В особую группу можно выделить кремнийорганические композиции с винильными MQ-смолами, которые при отверждении образуют эластомеры, стойкие к действию жидких углеводородов (топлив и масел). Такие материалы получают на основе фторсодержащих полиорганосилоксанов. Так, компания General Electric патентует стойкую к растворителям силиконовую резину [72], которую получают при комнатной температуре из жидкой смеси винилсодержащего полиорганосилоксана, MQ-смолы, содержащей звенья $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$, сшивающего гидридсодержащего полисилоксана, наполнителя и платинового катализатора. Свойства вулканизата: прочность на разрыв – 3,2 МПа; сопротивление раздиру – 7,0 Н/мм; твердость по Шору – 50–60 усл. ед.

Винильная MQ-смола содержится в композиции [73], которая отверждается катализатором гидросилилирования с образованием высокопрочных маслбензостойких покрытий и эластомеров. Композиция компании General Electric, отверждаемая с образованием маслбензостойкой резины, содержит в своем составе MQ-смолу, которую получают согидролизом триметилхлорсилана, диметилвинилхлорсилана и трифторпропилтрихлорсилана в присутствии бутадиолата [74].

Описан силиконовый эластомер, применяющийся для герметизации контейнеров с жидкими углеводородами. В составе исходной композиции присутствует MQ-смола типа $MDTQ$, содержащая не менее двух алкенильных групп на молекулу смолы [75].

Компания GE Bayer Silicones предлагает новые жидкие винилсодержащие MQ-смолы и способ их получения, а также жидкие полидиорганосилоксановые композиции и их применение [76]. Смолы, состоящие из звеньев $Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $EtO_{1/2}$ и $SiO_{4/2}$, получали гидролитической поликонденсацией и вводили в жидкие композиции, отверждающиеся платиновым катализатором. В составе композиций присутствовал также дисперсный наполнитель – молотый кварц с размером частиц до 3 мкм. Приведены физико-механические показатели по-

лучаемых вулканизатов: твердость по Шору А – 50–60 усл. ед.; удлинение при разрыве – 200–300%; прочность при разрыве – 5–6 МПа; прочность на раздир – ≈ 10 Н/мм. Предлагаемые композиции, содержащие новые жидкие MQ-смолы, рекомендуется использовать как заливочный компаунд для герметизации электронных и электрических компонентов, в качестве формовочных и слепочных материалов, покрытий для тканей и др.

Теплопроводная композиция на базе силиконов компании Henkel Corporation, отверждаемая по механизму полиприсоединения, включает полиорганосилоксаны, набор дисперсных наполнителей и винилсодержащую MQ-смолу марки VMQ 800 – продукт компании Hanse Chemie (Германия) [77].

Винильные MQ-смолы входят в состав эластомерной жидкой силиконовой композиции, которая используется в качестве покрытия при изготовлении воздушных надувных мешков – подушек безопасности для автомобилей. Так, компания Dow Corning Toray Silicone (Япония) патентует композицию для подобных целей, в состав которой наряду с дисперсным кремнеземным наполнителем входит жидкая смола типа $M^{Vin}Q$, содержащая 5,6% (мас.) винильных групп [78]. Компания Bluestar Silicones (Франция) использует для вышеуказанных композиций смолу типа $MM^{Vin}DD^{Vin}Q$ с содержанием винильных групп 0,8% (мас.). За счет применения силиконовых композиций удается повысить физико-механические свойства тканевой основы надувных мешков: прочность на раздир и истираемость [79]. Повышению качества синтетических тканей, используемых для воздушных мешков, посвящен совместный патент компаний Bluestar Silicones France и Bluestar Silicones USA [80]. В этом случае в состав силиконовой композиции отверждаемого покрытия вводят смолы типа $MM^{Vin}Q$, $MDD^{Vin}Q$, $M^{Vin}Q$ или $M^{Vin}T^{Vin}Q$.

Далее приводятся примеры использования функциональных винильных MQ-смола в композициях, отверждаемых по радикальному механизму при нагревании и в присутствии соответствующих инициаторов или катализаторов.

Винильные MQ-смолы входят в состав силиконовых композиций перекисного отверждения, так называемых HTV-композиций (композиции высокотемпературной вулканизации), которые характеризуются прежде всего высокими прочностными свойствами. Так, в патенте [81] компании General Electric представлены полиорганосилоксановые композиции перекисного отверждения, содержащие винильные MQ-смолы, которые образуют вулканизаты с прочностью на разрыв 7,7 МПа, относительным удлинением 400%, прочностью на раздир свыше 17,5 Н/мм. MQ-смолы содержат винильную группу в М-звене в количестве 1,8–2,4% моль.

Эластомерные силиконовые композиции на основе высокомолекулярного каучука с винильными функциональными группами, вулканизирующиеся при нагревании в присутствии органических пероксидов, содержат в своем составе до 10 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) винильных смол типа MQ и/или MDQ. Получаемая после вулканизации резина имеет: прочность на раздир 35 Н/мм; остаточную деформацию при сжатии менее 20%; прочность на разрыв 10–12 МПа; относительное удлинение до 800%. Резина обладает стойкостью к тепловому старению и действию жидких углеводородов.

В состав маслостойкой силиконовой резины с повышенной прочностью на раздир, отверждаемой органическим пероксидом, входят полидиметилсилоксаны с винильными группами, винильная MQ-смола и полиорганогидридсилоксан [82].

Резины перекисной вулканизации обычно рекомендуются для изготовления прокладок, уплотнений, а также для демпфирования [83, 84].

Винильные MQ-смолы, состоящие из $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}$ и $SiO_{4/2}$ звеньев в мольном соотношении $[(CH_3)_3SiO_{1/2} + Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}]/SiO_{4/2} = 0,8$ и содержащие 2% (мас.) винильных групп, входят в состав композиции, предназначенной для аддитивного производства моделей, прототипов и готовых изделий (прототипирование или стереолитография). Отверждение композиции с образованием эластомерных изделий происходит за счет облучения ультрафиолетовым лазером или другим схожим источником излучения [85].

Антиадгезивы. Винильные MQ-смолы традиционно используют в отверждаемых силиконовых композициях для образования анти-

адгезионных (а/а) или разделительных покрытий на поверхности различных субстратов, которые не прилипают ко многим адгезивным материалам, в том числе к клеям, чувствительным к давлению. В этих композициях MQ-смолы играют роль модификаторов адгезии, которые регулируют усилие, требуемое для отделения защитной подложки (или снимаемой пленки) от адгезивного материала. Поэтому их называют агентами (или добавками), регулирующими отделение, – *Controlled release agents, CRA*.

Ранее композиции с регулируемым отделением, в которых присутствуют MQ-смолы, в том числе и винильные, отверждали по конденсационному механизму [86]. Заявленная винильная MQ-смола в составе а/а-композиции состояла из звеньев $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ в мольном соотношении, равном 0,7, и содержала не более 0,3% (мас.) гидроксильных групп. В дальнейшем распространение получили а/а-композиции, отверждаемые по механизму полиприсоединения. Кроме MQ-смол в состав таких композиций входят, как правило, полидиметилсилоксаны с концевыми винильными группами, полиметилгидридсилоксаны и катализатор гидросилилирования. А/а-композиции практически не содержат органических растворителей и быстро отверждаются при нагревании. Классические примеры таких композиций приведены в патентах [87–89].

В патенте [87] доля винильной MQ-смолы в композиции составляет не менее 40%. Сама смола характеризуется пониженным содержанием гидроксильных групп (не более 0,7% (мас.)) и отношением групп $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ и $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}$ к $\text{SiO}_{4/2}$ -группам в диапазоне 0,6:1–1,1:1. В качестве катализаторов использованы комплексные соединения платины и рутения. Причем в последнем случае наблюдается повышенная стабильность катализированной композиции.

Для получения а/а-покрытий на гибких субстратах (бумаге, ламинированной бумаге, полимерной пленке, металлической фольге) в [88] используется твердая смола, состоящая из звеньев $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ в соотношении 0,39:0,36:1,0. После отверждения гибкие субстраты с нанесенным покрытием отделяются от адгезивных материалов с небольшим усилием и рекомендуются для применения с липкими лентами, наклейками, этикетками, а также для заворачивания асфальта и битума.

Зависимость усилия отделения а/а защитной подложки от содержания MQ-смолы в композиции приведена в патенте [89]. Считается, что оптимальное содержание винильных MQ-смол находится в диапазоне 20–60 мас. ч. на 100 мас. ч. композиции.

Для того чтобы обеспечить стабильность свойств винильных MQ-смол, используемых в отверждаемых а/а силиконовых покрытиях, их предлагается получать в непрерывном процессе [14]. В более позднем обобщающем патенте фирмы Wacker Chemie [90] приводится марка выпускаемого фирмой модификатора адгезии – CRA 17.

Высокие уровни содержания MQ-смол в а/а-композициях в отсутствии органических растворителей приводят к сильному загущению систем, что затрудняет их целевое использование. Поэтому появилась практика введения в а/а-композиции с MQ-смолами так называемых активных разбавителей. В качестве таких разбавителей рассматриваются высококипящие олефиновые соединения, такие как дибутилмалеат, децилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, камфен или альфа-олефин $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$ и др. [91].

В патенте [92] представлен модификатор адгезии, состоящий из 65 мас.ч. винильной MQ-смолы (70%-ный раствор в ксилоле), 23 мас.ч. тетрадекадиена и 7 мас.ч. полидиметилсилоксана с концевыми винильными группами. Перед применением ксилол отгоняется из смеси при пониженном давлении.

Патентуются растворы винильных MQ-смол в 1-алканах, процесс их получения и применение в а/а-покрытиях, не прилипающих к адгезивным материалам [93]. Суть предложения заключается в использовании при синтезе смолы алифатического углеводорода с двойной связью, например, 1-додецена, который впоследствии используется вместе со смолой в а/а-композициях.

Компания Momentive Performance Materials выпускает модификатор адгезии под маркой SL 5030, представляющий собой смесь винильной MQ-смолы и α -олефина [94].

Для повышения скорости отверждения рассматриваемых силиконовых а/а-композиций и снижения энергозатрат на стадии

отверждения практикуется использование MQ-смол, в которых винильный радикал заменен на алкенильный радикал с длинной цепью. Так, в патенте [23] описан синтез алкенильной MQ-смолы с гексенильным радикалом в моно-звене силилированием гидроксисодержащей смолы соответствующим хлорсиланом. А/а-композиции с участием синтезированных смол отверждаются под действием УФ-излучения. MQ-смолы, содержащие различные алкенильные радикалы, получают гидролитической поликонденсацией соответствующих смешанных дисилоксанов и тетраэтоксисилана [95]. Компания Rhone-Poulenc (Франция) в свое время разработала отверждаемые а/а-композиции, содержащие новые силиконовые модификаторы адгезии [96]. В состав модификаторов могут входить MQ-смолы с алкенильными группами различного строения: $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Vin}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Hexenyl}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Allyloxyp}}\text{Q}$. Предлагаемый модификатор содержит также различные растворители или разбавители типа обычных углеводородных растворителей и так называемых активных растворителей – низковязких полиорганосилоксановых смол с алкенильными и гидридными функциональными группами, низковязких полиорганосилоксановых жидкостей с алкенильными или алкенилоксиалкиленовыми группами при атоме кремния, а также углеводородов с олефиновой ненасыщенностью. Модификатор адгезии, представляющий собой смесь MQ-смолы, содержащей алкенилдиметилсилокси звенья, и фторсилоксана, описан в патенте [97].

Винильные MQ-смолы используют также в качестве эталона для сравнения с другими модификаторами адгезии в а/а композициях [89, 98].

Завершая раздел применения винильных MQ-смол в а/а-композициях, следует упомянуть отверждаемую силиконовую композицию, облегчающую выемку формованных изделий из форм. Ее получают смешением полидиорганосилоксана с концевыми винильными группами, винилсодержащей смолы, полиметилгидридсилоксанового сшивающего агента и катализатора гидросилилирования [99]. Композиция легко наносится на форму из алюминия, быстро отверждается и обеспечивает многократную выемку формованных изделий из полиуретана или полиэфира.

Прочие применения. В прочих применениях винильных MQ-смол собраны примеры, не вошедшие в предыдущие разделы.

Компанией McDonnell Aircraft Corporation, США, для защиты металлических деталей космических летательных аппаратов предложены теплоизоляционные и абляционные материалы на основе эластомерных кремнийорганических соединений с участием винильных MQ-смол [100, 101]. Судя по описанию к вышеуказанным патентам, твердая винильная MQ-смола входит в состав отверждаемой прозрачной силиконовой композиции под маркой *Dow Corning Sylgard 182 resin*.

В [22] смолу состава $\text{M}_{0,74}\text{M}^{\text{Vin}}_{0,07}\text{Q}$ использовали для получения платинового комплекса, который является катализатором отверждения полиорганосилоксанов по реакции гидросилилирования.

Интересно использование винильных MQ-смол в эластомерных композициях, которые под действием высоких температур могут быть керамифицированы с образованием прочной керамики с хорошими электроизоляционными и физико-механическими свойствами. Керамообразующие наполнители в составе предлагаемых композиций включают широкий набор материалов – стекло, асбест, слюду, тальк, оксиды цинка и магния, нитриды, карбиды и пр. Вулканизацию композиций проводят с использованием платинового катализатора [102] или органического пероксида [103].

В патенте [104] предложено вводить MQ-смолы в состав силиконовой пены низкой плотности, которая может использоваться для изоляции, герметизации, демпфирования, амортизации и т.д. MQ-смолы, в том числе, состава $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$, позволяют понизить плотность пеноматериала с 830 до 550 г/см³.

Шао Лин (Shaow Lin) в работе [11] описал адгезивы, чувствительные к давлению (*pressure sensitive adhesive – PSA*), аддитивные отверждения с низким содержанием летучих веществ. Адгезивные композиции состояли из MQ-смолы, винил- и гидрид-силоксановых жидкостей, платинового катализатора и мультифункционального сшивающего агента. В качестве последнего использовали различные винилсодержащие полиорганосилоксаны и, в том числе, смолы типа $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{TQ}$, $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$ и $\text{MM}^{\text{Vin}}\text{Q}$.

В отличие от «обычных» метильных MQ-смол винильные MQ-смолы не используются в качестве агентов липкости в адгезивах типа PSA. Более того, в адгезивах, чувствительных к давлению, отверждаемых платиной, рекомендуется использовать MQ-смолы с минимальным содержанием винильных групп [105].

В работе [106] предлагается использовать винильные MQ-смолы в составе композиции подслоя для улучшения адгезии силиконовых эластомеров холодного отверждения к различным субстратам.

Резиновую смесь пониженной горючести на основе этилен-пропиленового каучука (EPDM) получают с участием смолы типа MM^{vin}Q, содержащей до 3% (мас.) винильных групп. Горение композиции не сопровождается выделением токсичных или вызывающих коррозию газообразных продуктов и большого объема дыма, что характерно для горения систем с участием галогенсодержащих замедлителей горения [107].

Компания General Electric патентует резиновую смесь аддитивного отверждения для нанесения на корпус корабля в виде покрытия, препятствующего обрастанию его морскими организмами. В состав резины входят винилсодержащий полидиорганосилоксан и винильная MQ-смола [108].

Винилфункциональные MQ-смолы могут входить (до 25% масс.) в состав клея для соединения тканей, пропитанных силиконовым каучуком. Клей пластичен при комнатной температуре и отверждается горячим прессованием за счет действия платинового катализатора или органического пероксида. При этом образуется прочное водо- и воздухопроницаемое соединение [109].

Участие винильных MQ-смол в составе текучего или экструдированного адгезива двойного отверждения описано в патенте [110]. Триметилсилилированием MQ-смолы с гидроксильными группами получают винильную смолу, которую затем «метоксилуют» с получением мультифункциональной смолы типа MM^{vin}TOMeQ. В составе адгезива присутствуют два типа катализаторов отверждения – катализатор гидросилилирования и катализатор холодного отверждения под действием влаги воздуха. После нанесения на субстрат и полиаддитивного отверждения адгезивный слой продолжает отверждаться за счет влаги воздуха, превращаясь в перманентный адгезив. Подобные адгезивы находят применение в качестве адгезивов, чувствительных к давлению, в электронике, автомобилестроении, строительстве, медицине, космической технике.

Компанией Dow Corning предложена композиция пенорегулятора, представляющая собой смесь полисилоксана и смолы-наполнителя из MQ-смолы, по крайней мере, с одной полиоксикалкленовой группой: MQ-смола состава $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0,39}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0,06}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ с содержанием винильных групп 2,3% (мас.) [111]. Заявленная композиция превосходно действует как пеногаситель не только в начальный период, но и в течение продолжительного времени.

Фирма Wacker Chemical патентует полиорганосилоксановые гелевые продукты различной физической формы (вязкие жидкости, кремы, пасты, пудры), дающие шелковистое ощущение при нанесении на кожу. Продукты получают взаимодействием ненасыщенной силиконовой смолы – винильной MQ-смолы марки Wacker 804 (завод в США), содержащей 1,2–1,8% (мас.) винильных групп, ненасыщенных углеводородов (в том числе, гидрофильных) с гидридсодержащим полисилоксаном в присутствии платинового катализатора [112, 113].

Винильная MQ-смола входит в состав композиции, не содержащей растворителя и отверждаемой по механизму полиприсоединения [114]. В состав композиции входят также винил- и гидридсодержащие полиорганосилоксаны, платиновый катализатор, ингибитор, аэросил и аппрет. Композицию используют для пропитки стеклоткани. Получаемый материал обладает высокими электроизоляционными свойствами, термостойкостью и пониженной горючестью.

Производители винильных MQ-смол

Из приведенных выше разделов можно видеть, что разработки в области синтеза и применения винильных MQ-смол принадлежат ведущим компаниям-производителям силиконов: Dow Corning, General Electric, Wacker Silicones (подразделение компании Wacker Chemie), Momentive, Shin Etsu, Toray Silicone. Тем не менее, среди производителей винильных MQ-смол часто фигурируют другие

компании. Например, канадская компания Siltech Corporation под маркой Silmer VQ выпускает серию винильных MQ-смол в различном виде (в растворе или без растворителя) и с различным содержанием винильных групп, всего девять наименований [115].

Фирма Specialty Silicones-SiVance® – дочерняя компания Milliken&Company – представлена тремя винильными MQ-смолами: MQV-6 (MQ Vinyl Resin 50% в ксилоле), MQV-7 (MQ Vinyl Resin 100%) и MDQV-1 (MQ Vinyl Resin 50% в ксилоле) [116].

В каталоге американской компании Gelest – лидера по выпуску элементоорганики небольшими партиями – присутствуют три марки MQ-смол с винильными функциональными группами: VQM-135 – смола в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами (вязкость 10000 сСт); VQM-146 – смола в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами (вязкость 60000 сСт); VOX-221 – 50%-ный раствор смолы в ксилоле [117].

Компания Hanse Chemie, приобретенная концерном Evonik Industries AG, выпускает серию из шести продуктов под маркой VQM, которые представляют собой смеси винильной MQ-смолы и винильного каучука. Содержание смолы в продуктах находится в диапазоне 20–45% (масс.) [118, 77].

Известна винильная MQ-смола, выпускаемая компанией Wacker Chemical Corporation (США) под маркой MQ resin 804. Содержание винильных групп в смоле составляет от 1,2 до 1,8% (мас.) [113].

Производством винильных MQ-смол в свое время занимались американские компании PCR Inc. и McGhan Nusi, которые специализировались на производстве особо чистых силиконовых продуктов для медицины и космоса [77, 119, 120], а также корпорация BRB International со штаб-квартирой в Голландии.

Среди производителей винильных MQ-смол много китайских компаний, часть из которых появилась уже в этом тысячелетии. Компания Iota Silicone Oil предлагает винильную MQ-смолу без растворителя (сухой остаток $\geq 96\%$) под маркой Methyl vinyl MQ silicone resin IOTA-AM и метилфенилвинильную MQ-смолу под маркой IOTA 208 (сухой остаток 100%, показатель преломления 1,53) [121]. Компания Shenzhen SQUARE Silicone производит жидкие 100%-ные винильные MQ-смолы: SCR5609-24, SCR5609-33 и SCR5609-22C, которые характеризуются соотношением M/Q в диапазоне 1,05–1,1 и содержанием винильных групп 0,9–1,74 ммоль/г [122]. Компания Chenguang Fluoro & Silicone Elastomers выпускает под маркой VSR четыре винильных MQ-смолы в виде 60%-ного раствора в ксилоле и четыре сорта смолы без растворителя [123]. Компания Jiaxing United Chemical выпускает винильную MQ-смолу UC-258 с сухим остатком 55–75%, $M_{\text{общ}}:Q = (0,7-0,9):1$ и содержанием винильных групп 0,6–1,8 ммоль/г [124]. Компания Quzhou Ruilijie Chemical Industry предлагает под маркой RSR-502A твердую метилвинильную MQ-смолу без растворителя с соотношением M/Q = 0,6–0,9 и содержанием винильных групп 2–4 ммоль/г [125]. Компания Zhejiang Runhe Organicsilicone New Material располагает целой серией продуктов из десяти наименований различной вязкости и с различным содержанием винильных групп, представляющих собой смеси винильных MQ-смол с жидкими силиконовыми каучуками, а также два продукта со смолой, полученной из жидкого стекла [126]. Компания Runhe Chemical Holding Hangzhou выпускает винилфенильную и винильную MQ-смолы в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами [127]. В компании Guangzhou Xibo Chemical Technology есть две винильные MQ-смолы: без растворителя – XB-2051 и в виде 60%-ного раствора в толуоле – XB-2052 [128]. Компания Dongguan City Betterly New Materials выпускает винильную MQ-смолу под маркой BQ-Q4395 и метилфенилвинильную MQ-смолу под маркой BQ-Q4173 [129]. Китайское отделение корпорации Power Chemical Corporation – компания SiSib Silicones (принадлежит Корейской республике), расположенная в г. Нанкин (провинция Цзянсу), предлагает семь продуктов с винильными MQ-смолами под маркой SiSib VMQ. В шести продуктах смола в количестве 50–70% (мас.) находится в смеси с винильным каучуком, и в одном случае смола присутствует в чистом виде [130]. Компания Kingfirst Chemical (Nanjing) Co производит винильные MQ-смолы марок: XJY-8206S – винилтриметилсилоксисиликат; XJY-8206M – раствор винильной MQ-смолы в растворителе; XJY-8206N – смесь винильной MQ-смолы и жидкого полисилоксана [131].

Заключение

Большое количество патентов и публикаций по получению и применению винильных MQ-смол свидетельствует об определенном интересе к этому классу соединений. Разработка методов получения и путей практического применения винильных MQ-смол сосредоточены в известных зарубежных компаниях, работающих в области силиконов. Большая часть предложений по использованию функциональных MQ-смол связана с повышением качества или модификацией высокотехнологичных композиционных материалов на основе полидиметилсилоксанов, отверждающихся по механизму полиприсоединения: силиконовых эластомеров различного назначения, антиадгезивов, покрытий, пеноматериалов и др. Перечисленные материалы с участием винильных MQ-смол находят широкое применение в современной технике и медицине.

Обширный перечень производителей винильных MQ-смол говорит о востребованности винильных MQ-смол в настоящее время. Особую активность в производстве винильных MQ-смол проявляют многочисленные китайские компании, большинство из которых появились уже в новом тысячелетии. Учитывая все вышесказанное, можно ожидать, что интерес к винильным MQ-смолам со стороны потребителей и исследователей в ближайшее время сохранится, в том числе и в России.

Литература

- Виноградов С.В., Поливанов А.Н., Чупрова Е.А. Прогресс в области производства и применения MQ-смол // Химическая промышленность сегодня. 2016. №1. С.13–18.
- Молчанов Б.В., Ким В.Д. Методы получения силоксанов, содержащих $[\text{SiO}_2]$ -звенья в основной цепи // Пластические массы. 1997. №3. С. 22–25.
- Виноградов С.В. и др. Современное состояние технологии MQ-смол // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №10. С.35–39.
- Robeyns C. et al. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An Augmented Review // Progress in organic coatings 2018. V. 125. P.287–415.
- Pat. US 3284406. Organosiloxane encapsulating resins // Publ.1966.
- Pat. US 4707531. Method for producing organosilicon polymers and the polymers prepared thereby // Pub. 1987.
- Pat. US 5262558. Method of making organo-silicon polymers having mono- and tetra-functional siloxane units // Pub. 1993.
- Pat. DE4243895(A1). Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxane harz // Pub. 1994.
- Pat. US 5861457. Organopolysiloxane resin solutions, processes for their preparation, and their use in coating compositions // Pub. 1999.
- Pat. CN 103524741. Synthetic method of methyl vinyl MQ silicon resin // Pub. 2014.
- Shaow Lin. Addition-Cured Silicone Adhesive Technology: Vinyl Silicone Crosslinker // J. Appl. Pol. Sci. 1994. V.54. P.2135–2145.
- Pat. US6063889. Liquid organopolysiloxane resins, a process for their preparation, low viscosity polydiorganosiloxane compositions containing liquid organopolysiloxane resins and their use // Pub. 2000.
- Pat. US5391673. Silicon resins and methods for their preparation // Pub. 1995.
- Pat. US5486578. Curable silicone coatings containing silicone resins // Pub.1996.
- Pat. CN101323667. Preparation of methyl vinyl MQ resin for LED encapsulated strengthening // Pub. 2008.
- Pat. JP8151444. Production of organosilylated silicate // Pub. 1996.
- Pat. US2676182. Copolymeric siloxanes and methods of preparing them // Pub. 1954.
- Pat. US3772247. Flannigan Siloxanes // Pub. 1973.
- Pat. US6072012. Ultra-high molecular weight, soluble siloxane resins // Pub. 2000.
- Pat. US7951895. Process for preparing a silicone resin // Pub. 2011.
- Pat. US3328349A. Fluorinated siloxane copolymers // Pub. 1967.
- Lewis L. et al. Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts // Chem. Mater. 1997. V.9. N3. P.761–765.
- Pat. US4611042. Resinous copolymeric siloxanes containing alkenyldimethylsiloxanes // Pub. 1986.
- Pat. US5510430. Method of functionalizing organosiloxane condensation products // Pub. 1996.
- Pat. US9732191. Method for capping MQ-type silicone resins // Pub. 2017.
- Pat. RU2079516. Method for production of organosilicium resins // Pub. 1997.
- Лезнов Н.С. и др. Полидиэтилсилоксановые жидкости. Действие карбоновых кислот на диэтилдиэтоксисилан // ЖОХ 1959, т. 29, С.1508–1514.
- Пат. РФ 2088603. Метод получения кремнийорганических смол // Опубл. 1997.
- Пат. РФ 2384591. Способ получения кремнийорганических смол // Опубл. 2010.
- Pat. US3436366. Silicone potting compositions comprising mixtures of organopolysiloxanes containing vinyl groups // Pub. 1969.
- Pat. US3445420. Acetylenic inhibited platinum catalyzed organopolysiloxane composition // Pub. 1969.
- Pat. US3453234. Latent catalyst containing platinum and sulfoxide // Pub. 1969.
- Pat. US3699073. Room temperature curable organopolysiloxane compositions // Pub. 1972.
- Pat. US3914369. Process for preparing silicone rubber molds from leather masters // Pub. 1975.
- Pat. US3957717. Organopolysiloxane compositions // Pub. 1976.
- Pat. US4196273. Curable organopolysiloxane compositions // Pub.1980.
- Pat. US5994461. Liquid silicone rubber composition for application to high-voltage electrical insulators and articles // Pub.1999.
- Pat. US3527655A. Adhesive silicone rubber // Pub.1969.
- Pat. US4329273. Self-bonding silicone rubber compositions // Pub.1982.
- Pat. US 5120810. Adhesive composition // Pub.1992.
- Pat. US5164461. Addition-curable silicone adhesive compositions // Pub.1992.
- Pat. US5475044. Addition-curable silicone adhesive compositions and bis(trialkoxysilyl)alpha-amino ester adhesion promoters // Pub.1995.
- Pat. US4472470. Transparent membrane structures // Pub.1984.
- Pat. US4500584. Transparent membrane structures // Pub.1985.
- Pat. US4528314. Transparent membrane structures // Pub.1985.
- Pat. US4618522. Organosiloxane fabric coating compositions // Pub.1986.
- Pat. US 4746699. Curable silicone compositions // Pub. 1988.
- Pat. US4511620. Method for prevention of bubble formation in polyorganosiloxane gels // Pub. 1985.
- Pat. US4529789. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub. 1985.
- Pat. US4535141. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub.1985.
- Pat. US4701017. Touch position sensitive optical waveguides // Pub.1987.
- Pat. US4845164. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub.1989.
- Pat. US 4623700. Curable organopolysiloxane composition useful for coating optical fibers // Pub.1986.
- Pat. US4689248. Silicone coated optical fibers // Pub.1987.
- Pat. US4755577. Composition for coating optical communication glass fiber // Pub.1988.
- Pat. US4882398. Optically clear reinforced organosiloxane compositions // Pub.1989.
- Pat. JPS54081363. Manufacture of silicone contact lens // Pub.1979.
- Pat. US5077335. Optically clear silicone compositions // Pub. 1991.
- Pat. US5623029. Reinforced compositions and lens bodies made from same // Pub.1997.
- Pat. US5403885. Transparent material for dental applications // Pub.1995.
- Pat. US5830951. Polyvinylsiloxane impression material // Pub.1998.
- Pat. US6313190. Addition cross-linking, two-component silicone material with high shore hardness and high modulus of elasticity // Pub. 2001.
- Pat. US7951891. Silicone resin composition for die bonding // Pub. 2011.

64. Pat. CN104232009. Preparation method and application of vinyl MQ resin modified organosilicone packaging adhesive // Pub. 2016.
65. Pat. US8691910. Curable silicone composition // Pub. 2014.
66. Pat. US8859693. Curable silicone composition that provides a highly transparent cured silicone material // Pub. 2014.
67. Pat. US4329274. Heat curable organopolysiloxane compositions // Pub.1982.
68. Pat. US4340709. Addition curing silicone compositions // Pub.1982.
69. Pat. US4382057. Silicone rubber compositions for liquid injection molding machines // Pub.1983.
70. Pat. US4427801. Extrudable silicone elastomer compositions // Pub.1984.
71. Pat. US6004679. Laminates containing addition-curable silicone adhesive compositions // Pub.1999.
72. Pat. US4041010. Solvent resistant room temperature vulcanizable silicone rubber compositions // Pub.1985.
73. Pat. US4537829. Curable silicone compositions comprising resins // Pub.1985.
74. Pat. US4599374. Solvent resistant vulcanizable silicone rubber compositions made with fluorosilicone hydride cross linking agents // Pub.1986.
75. Pat. US5756598. Resin-containing organosiloxane compositions curable to silicone elastomers having low weep // Pub.1998.
76. Pat. US6063889. Liquid organopolysiloxane resins, a process for their preparation, low viscosity polydiorganosiloxane compositions containing liquid organopolysiloxane resins and their use // Pub. 2000.
77. Pat. US6884314. Conductive, silicone-based compositions with improved initial adhesion reduced microvoiding // Pub. 2005.
78. Pat. US5877256. Liquid silicone rubber coating composition for application to air bags // Pub.1999.
79. Pat. US8828551. Silicone composition and process that is useful for improving the tear strength and the combing strength of an inflatable bag for protecting an occupant of a vehicle // Pub. 2014.
80. Pat. US9242616. Coating compositions and textile fabrics coated therewith // Pub. 2016.
81. Pat. US4539357. Peroxide curing polysiloxane compositions having a high tear strength // Pub.1985.
82. Pat. US 5122562. Heat curable silicone rubber compositions// Pub.1992.
83. Pat. CA2087751. Heat curable silicone rubber compositions employing vinyl MQ resin and a single vinyl chain stopped polymer // Pub.1993.
84. Pat. CA2087777. Heat cured elastomer compositions based on a vinyl functional resin, a single vinyl chain-stopped polymer, and vinyl-on-chain polymers // Pub.1993.
85. Pat. US8293810. Rapid prototyping resin compositions // Pub. 2012.
86. Pat. US3527659. Dimethylpolysiloxanes and copolymers containing SiO₂ units as release agent // Pub.1970.
87. Pat. US4123604. Process for coating a substrate and an improved coating therefore // Pub.1978.
88. Pat. US4293671. Organopolysiloxane composition for preparing peelable film // Pub.1981.
89. Pat. GB2045788. Method for coating a substrate using a curable silicone release composition // Pub.1980.
90. Pat. US6274692. Cross-linkable compounds, optionally containing MQ silicone resins // Pub. 2001.
91. Pat. EP0108208. Solventless silicone controlled release compositions // Pub.1984.
92. Pat. US5468816. Silicone release compositions // Pub.1995.
93. Pat. US5861457. Organopolysiloxane resin solutions, processes for their preparation, and their use in coating compositions // Pub.1999.
94. Pat. US9758701. Release modifier composition // Pub. 2017.
95. Pat. US5386007. Siloxane copolymers containing alkenyl groups, their preparation and their use // Pub.1995.
96. Pat. US5446087. Curable release compositions comprising novel silicone adhesion modifier // Pub.1995.
97. Pat. US5696211. Silicone release coating compositions // Pub.1997.
98. Pat. US5545831. Silicone compositions for the formation of cured release coatings // Pub.1996.
99. Pat. US4244912. Molding process using curable silicone release compositions // Pub.1981.
100. Pat. US3317455. Thermal insulation and ablation material // Pub.1967.
101. Pat. US3475262. Spacecraft heat shield construction and method of making same// Pub.1969.
102. Pat. US4269753. Siloxane compositions which can be ceramified at high temperatures // Pub.1981.
103. Pat. US4269757. Siloxane compositions which form ceramics at high temperatures // Pub.1981.
104. Pat. US4418157. Low density silicone foam compositions and method for making // Pub.1983.
105. Pat. US6121368. Silicone composition and silicone pressure sensitive adhesive formed therefrom//Pub.2000.
106. Pat. US4431472. Method for improving the adhesion of organopolysiloxane elastomers // Pub.1984.
107. Pat. US4533687. Flame-retardant rubber composition // Pub.1985.
108. Pat. US48616701. Marine foulant release coating // Pub.1989.
109. Pat. US4889576. Method for joining silicone-coated fabrics // Pub.1989.
110. Pat. US5696209. Dual-cure flowable adhesive // Pub.1997.
111. Pat. US6207722. Foam control compositions having resin-fillers // Pub. 2001.
112. Pat. US6365670 Organopolysiloxane gels for use in cosmetics// Pub. 2002
113. Pat. US6881416. Alkyl group-substituted organopolysiloxane gels // Pub. 2005.
114. Pat. CN101386706. Solvent-free flame-retardant glass fiber silicone resin // Pub. 2009.
115. siltech.com
116. millikenchemical.com/sivance/
117. gelest.com/wp-content/uploads/Reactive-Silicones-2016.pdf
117. corporate.evonik.com/en
119. nusil.com/about
120. brb-international.com/about
121. iotachem.com/listproduct.php?id=2
122. plastics.ulprospector.com/manufacturers
123. en.cgfse.com
124. greatchinasilicon.com/about_en.html
125. rljchem.com/template/introduce_en.html
126. chinarunhe.com/product_detail_en/id/12.html
127. runhesilicone.com/silicone-fluid/silicone-resin/
128. xibohg.com/en/index.asp
129. btlchemical.com/About-17.html
130. sisib.com/profile/products.html
131. kingfirstchem.com/products_detail/productId=88.html

I Коршаковская Всероссийская конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» 1st Korshak All-Russian Conference "Polycondensation processes and polymers"

O.A. СЕРЕНКО, B.A. BACHEB

O.A. SERENKO, V.A. VASNEV

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

vasnev@ineoc.ac.ru

18–20 февраля 2019 г. в Москве, в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) прошла I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». Конференция была посвящена 110-летию со дня рождения академика Василия Владимировича Коршака – выдающегося ученого в области химии полимеров. Для исследований В.В. Коршака и его школы было характерно сочетание высокого теоретического уровня фундаментальных исследований с их практической направленностью. В результате были разработаны новые тепло- и термостойкие органические и элементоорганические полимеры, антифрикционные пластики, ударопрочный капрон, волокно лавсан, полиарилаты и многое другое. Созданная им школа продолжает активно функционировать, интенсивно развивая новые направления полимерной химии, бережно сохраняя заложенные Василием Владимировичем традиции неизменного энтузиазма, творческого поиска и преданности науке. После смерти В.В. Коршака в 1988 г. в ИНЭОС РАН ежегодно проводились Коршаковские чтения с участием его учеников и последователей. За это время они зарекомендовали себя как высокопрофессиональная площадка, где обсуждались последние новости и достижения в области химии полимеров. Участие ведущих ученых из различных научных центров РФ и зарубежных коллег позволяло постоянно расширять круг рассматриваемых вопросов на этих традиционных встречах в начале года. В этом году научный форум проходил в формате Всероссийской с международным участием конференции.

Программа конференции охватила широкий круг проблем, находящихся в поле зрения ученых и специалистов, занимающихся проблемами химии и технологии конденсационных полимеров, включая новые мономеры и методы синтеза полимеров; структуру, свойства и переработку конденсационных полимеров; волокна, связующие, покрытия, конструкционные пластики и композиционные материалы, а также многомасштабное моделирование и прогнозирование свойств полимеров и композитных материалов.

На конференции было представлено 15 пленарных, 21 устный и 70 стендовых докладов, с которыми выступили ученые из институтов Российской академии наук, отраслевых институтов и университетов из различных регионов России. С докладами также выступили ученые из Узбекистана, Украины и Казахстана.

Научная программа конференции открылась пленарным докладом ученика В.В. Коршака профессора С.Н. Салазкина (ИНЭОС РАН), в котором были представлены результаты многолетних исследований в области синтеза конденсационных ароматических полимеров, в том числе карбоновых полимеров, с комплексом ценных прикладных свойств. Заслуживает особого внимания синтез полимеров нового типа – полиарилентфалидов и их аналогов с супервысокой температурой стеклования (до 450°C) и высокой хемостойкостью. Разработанные полимеры используются для создания литевых конструкционных термопластов с высокой механической прочностью и уникальной удароустойчивостью, как связующие для армированных высокопрочных, ударо- и трещиностойких пластиков, клеев, лаков, других материалов, включая «умные» материалы для современных технологий.

Тема синтеза, химических и термических трансформаций полиарилентфалидов была освещена в устных сообщениях В.В. Крайкина, Т.А. Янгирова (Уфимский Институт химии РАН).

Пленарный доклад ещё одного ученика В.В. Коршака, профессора В.В. Киреева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), был посвящен результатам исследований в области полифосфазенсодержащих эпоксиановых олигомеров. Фосфазенсодержащие эпоксиановые олигомеры были синтезированы с использованием гек-

сахлорциклотрифосфазена, дифенилолпропана и некоторых его производных. С помощью этого подхода была разработана новая технология производства таких смол и выпущены опытные партии фосфазенэпоксидных олигомеров, которые после отверждения приводят к образованию огнестойких или полностью негорючих композиций, сохраняющих или превышающих основные физико-химические и механические характеристики органических эпоксидных материалов.

Большое внимание в пленарных докладах на конференции было посвящено синтезу различных полигетероариленов, в первую очередь, полиимидов, имеющих большое прикладное значение. В пленарном докладе академика И.А. Новакова (Волгоградский государственный технический университет) были представлены результаты многолетних исследований по синтезу полиимидов на основе карбоновых структур, прежде всего на основе функциональных производных адамантанов. Показано, что полученные в Волгоградском техническом университете адамантансодержащие полиимиды обладают высокими техническими характеристиками, в первую очередь, повышенной гидролитической устойчивостью, хорошими диэлектрическими, термическими и деформационно-прочностными показателями. Это позволяет рассматривать полимерные материалы на их основе как перспективные для применения в микроэлектронике и электротехнике в качестве термостойких диэлектриков.

Интересные результаты в области синтеза полиимидов и их производных были представлены в пленарном докладе профессора А.А. Кузнецова (Институт синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН), в устных докладах Д.А. Сапожникова (ИНЭОС РАН), А.Л. Солдатовой (ИСПМ РАН). Показано, что использование новых синтетических подходов, в том числе с помощью перегруппировок, позволяет получать полиимиды и сополиимиды различной микроструктуры и конфигурации с интересными прикладными свойствами.

Перспективные новые полибензимидазолы для протонпроводящих мембран были получены реакцией нуклеофильного ароматического замещения между бис(бензимидазолами) и дифторсодержащими ароматическими соединениями (устный доклад Д.Ю. Разоренова, ИНЭОС РАН).

В докладе профессора В.Ф. Бурдуковского (Байкальский Институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ) был изложен синтетический подход, который базируется на полимераналогичных превращениях в макромолекулярных цепях; представлены результаты изучения перегруппировок полимеров, содержащих азометиновую связь. В зависимости от химического окружения азометиновой связи и ее расположения в макромолекуле удалось получить разнообразные гетероцепные полимеры (полиамиды, полиуретаны, ациклические полиимиды и др.) с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Отметим, что синтез некоторых из них, например, ациклических полиамидов, N-фенилзамещенных полиамидов или полиуретанов другими способами невозможен или весьма затруднен.

Масштабный, интересный по результатам доклад был представлен членом-корреспондентом НАН Украины, профессором В.В. Шевченко (Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев), в котором были обобщены имеющиеся в литературе данные по синтезу перфторароматических конденсационных полимеров, особенности формирования полимерной цепи таких полимеров и структурообразования, вносимых указанными фрагментами, а также свойствам синтезированных соединений. Основное внимание было уделено развиваемым В.В. Шевченко с сотрудниками синтетическим подходам к получению мономеров с центральными фрагментами тетрафтор(дифеноксифенилена) и октафтор(дифеноксифенилена) с различным типом реакцион-

неспособных групп, варьируемой длиной цепи сопряжения, а также природой функциональных групп при ароматических циклах. Используя полученные мономеры и реакции полимераналогичных превращений, синтезировали полифункциональные полимеры с перфторарильными фрагментами, изменяющейся конформацией цепи. Среди них олиго- и полиэфир, в том числе органо-неорганические системы, сегментированные полиуретаны, полиазометины, а также сетчатые полибензоксазины. По своей структуре синтезированные полимеры имеют преимущественно аморфную структуру, и только некоторые *para*-изомерные полимеры являются аморфно-кристаллическими. В зависимости от типа синтезированного полимера их температура стеклования может изменяться в широком интервале температур от -25°C до 300°C , а температура термоокислительной деструкции варьируется от 180°C до 540°C . В докладе представлены характеристики синтезированных полимеров в плане их оптических, электрооптических, транспортных и медицинских свойств.

Последние три десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают «умные полимеры» (smart polymers). На конференции подобные полимеры стали предметом пленарного доклада А.В. Теньковцева (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург). Рассмотрены синтетические подходы к привитым полиэфироксазолинам. Описан синтез мультицентровых алкиленароматических и ароматических полиэфирных инициаторов для катионной полимеризации оксазолинов, а также полимерных щеток на их основе. Показано, что полученные полиэфир могут выступать как инициаторы катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов. Установлено, что привитые сополимеры образуют водные мицеллярные растворы с узким распределением частиц по размерам, их особенностью является наличие нижней критической температуры растворения.

В докладе А.Н. Лачинова (Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа) был представлен обзор результатов экспериментальных исследований эффекта электронного переключения, в частности, электронных свойств границ раздела различных полиарилентфалидов. Обсуждалась структура переходного слоя границы раздела полимер/полимер по результатам атомно-силовой микроскопии. Рассмотрена роль геометрических параметров многослойных структур, а также дипольного упорядочения в области полимерной границы, вклад границы раздела в процессы переноса заряда в направлении размерного квантования, включая эффекты излучательной рекомбинации экситонов. Были представлены критерии эффективности использования различных химических структур полимеров для достижения максимального эффекта, предложены новые перспективные направления использования многослойных полимерных пленок в области микроэлектроники, фотоники и сенсорики.

В докладе А.В. Саморядова (ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН), который по постановке проблемы, плану исследовательских и технологических работ по её решению можно охарактеризовать как мастер-класс по решению технологических задач, были представлены результаты работ по разработке, исследованиям и применению стеклонаполненных полифениленсульфидов, разработанных и освоенных в производстве в России.

Фундаментальный обобщающий доклад по исследованию процессов трения термостойких термопластов был представлен профессором А.П. Красновым (ИНЭОС РАН). Эти работы начались более пятидесяти лет тому назад под руководством В.В. Коршака. Представленные результаты основаны на исследованиях трения трех групп антифрикционных термостойких термопластов: аморфных, кристаллических и карбовых. На основе полученных данных разработана общая концепция связи химического строения материала с трением. Установлено, что именно химическое строение определяет возможность использования полимера в качестве антифрикционного материала.

В докладе академика АНРУ С.Ш. Рашидовой были представлены основные направления исследований в области полимеров, проводимых Институте химии и физики полимеров АНРУ (Ташкент, Узбекистан). Эти исследования носят комплексный характер, связанный как с теоретическими задачами, в том числе с выявлением механизмов формирования наночастиц в полимерных материалах, изучением их структурных особенностей и свойств, так и с их применением в сельском хозяйстве, медицине, машиностроении и других отраслях экономики. Важным направлением является придание биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, например, полиэтилену, что может быть обеспечено введением биоразлагаемых природных полисахаридов, хитина и хитозана.

В докладе профессора А.Ю. Алентьева (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН) рассказывалось о возможности использования газопроницаемости полимеров как зондового метода исследования надмолекулярной структуры аморфных полигетероариленов.

В докладе И.А. Хотинной (ИНЭОС РАН) были проанализированы и обобщены различные техники синтеза полифениленов, направления применения этих полимеров и перспективы развития этой области полимерной химии. В частности, было показано, что для получения растворимых полифениленов необходимо использовать реакции образования разветвленных полифениленовых структур; проводить циклополимеризацию этилиароматических мономеров или циклоконденсацию ацетилпроизводных ароматических соединений.

В пленарном докладе Н.В. Цветкова (Санкт-Петербургский государственный университет) сообщалось о свойствах растворов полифениленов разной степени ветвления. Методом молекулярной гидродинамики и оптики установлено, что в зависимости от характера разветвления макромолекулы в растворах имеют совершенно различные конформации, а в полярных растворителях неполярные макромолекулы полифениленов приобретают дипольный момент.

Очевидно, что столь краткий обзор докладов не раскрывает всей информации по материалам конференции. Важно отметить, что многие из представленных работ базируются на научных принципах и трудах академика В.В. Коршака. Программному комитету удалось привлечь к участию в работе конференции не только соратников и учеников его школы, но и молодых ученых, успешно развивающих и реализующих его замыслы и идеи.

Организаторы конференции благодарят за финансовую поддержку компании Реаторг, ИНУМИТ, Аврора, М-Браун.



Организаторы и пленарные докладчики конференции



Евгений Соломонович Арцис

18.09.1937 – 28.02.2019

28 февраля 2019 года ушел из жизни Евгений Соломонович Арцис, один из старейших сотрудников Группы ПОЛИПЛАСТИК, человек с большой буквы.

Евгений Соломонович – кандидат химических наук, основатель маркетингового направления Научно-производственного предприятия «ПОЛИПЛАСТИК», ветеран отрасли переработки пластмасс с полувековым стажем. По его инициативе и при непосредственном участии были разработаны и запущены в производство эксклюзивные марки композиционных материалов на основе полиамидов, включая стекло- и минералонаполненные трудногорючие композиции, известные сегодня под торговыми марками АРМАМИД. Эти материалы получили широкое внедрение среди переработчиков пластмасс как за их высокий комплекс потребительских свойств, так и за обеспечение значительного технико-экономического эффекта в сферах изготовления и использования изделий. На сегодняшний день в России и странах СНГ материалы, разработанные по инициативе Евгения Соломоновича, в широком марочном ассортименте перерабатываются более чем на 600 предприятиях. Среди них – ОАО «Российские железные дороги», АО «Ижевский механический завод», компания Schneider Electric и многие другие.

При непосредственном участии Евгения Соломоновича были выпущены такие издания Группы ПОЛИПЛАСТИК, как «Марочный ассортимент композиционных материалов» и «Руководство по литью под давлением конструкционных полимерных материалов», а также большое количество научных статей и научно-популярных публикаций в области применения и переработки композиционных полимерных материалов.

Евгений Соломонович до последних дней своей жизни трудился на благо предприятия и отрасли, был наставником

для молодого поколения специалистов, создавал удивительную атмосферу добра и радушия и с первых минут знакомства сразу же располагал к себе коллег и деловых партнеров компании.

В жизни Евгения Соломоновича была ещё одна сторона – он был одним из основателей системы спортивного туризма в стране. Яркий лидер сначала студенческого, а затем и выросшего из него массового молодёжного движения, он умел увлечь и объединить множество самых разных людей. От председателя турсекции МИТХТ им. М.В. Ломоносова в конце 50-х годов до председателя Центральной маршрутно-квалификационной комиссии, члена президиума Всесоюзной Федерации туризма СССР – путь Евгения Соломоновича в развитии самостоятельного туризма. География его путешествий впечатляет своим размахом – от Таймыра до Армении, от гор Кольского полуострова до Камчатки. На этом поприще Евгений Соломонович, без сомнения, повлиял на формирование мировоззрения нескольких поколений советской молодёжи, а через своих учеников – и на современных молодых спортсменов.

Уход Евгения Соломоновича из жизни стал для всех нас невосполнимой утратой. Каждый, кто знал Евгения Соломоновича, родные и близкие, коллеги, друзья всегда будет помнить его как Человека, Друга и Учителя с большой буквы.

Коллектив Группы ПОЛИПЛАСТИК безмерно благодарен Евгению Соломоновичу за его неоценимый вклад в развитие предприятия и всей полимерной отрасли страны и за то, что много лет мы имели счастье жить и работать вместе с таким человеком...