

2019
5-6

Пластмассы

ИЗДАЁТСЯ с 1931 года

Структура и свойства		Сырьё и вспомогательные материалы
◇ Структура и электрофизические свойства композиционных материалов на основе гудрона и полиэтилена высокого давления. <i>М.Ю. Доломатов, А.М. Петров, Р.З. Бахтизин, О.Л. Рыжиков</i>	3	◇ Влияние размера наполнителя из стекла на долговечность полистирола. <i>В.П. Ярцев, А.В. Ерофеев, М.А. Попов</i> 33
◇ Исследование процессов модификации полиимидных систем, предназначенных для создания композиционных многослойных материалов. <i>А.С. Егоров, Н.М. Чалая, Д.В. Крамарев, В.С. Осипчик, В.Н. Ивашикина</i>	6	◇ Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексеном. <i>Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, У.М. Мамедли, А.Д. Исмайлзаде, В.С. Осипчик</i> 36
◇ Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах. <i>И.Д. Симонов-Емельянов</i>	9	◇ Возможности создания огнестойких, термоупрочняемых и термопластифицируемых при 250°С эпоксид-композитных пластмасс с микродисперсиями SiC, TiN и цемента. <i>Д.Л. Старокадомский</i> 40
◇ Сорбционные свойства пленок гидроксипропил-целлюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле. <i>А.Г. Галяс, Н.А. Черных, С.А. Вишневков</i>	11	◇ Надмолекулярная структура и термическая стабильность полиамидных композиционных пленок, содержащих полифторированный спирт. <i>С.В. Кудашев, В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, И.М. Гресь, М.В. Одинцова, Л.В. Чернышева, Д.Л. Подобед</i> 44
Синтез и технология		Переработка
◇ Синтез полимеров на основе новолаков СФ-010 и СФ-014, отвержденных диметилгольным производным п-крезола. <i>Л.Н. Мачуленко, С.А. Донецкая, М.И. Бузин</i>	14	◇ Реологические методы исследования в пороходелии. <i>Д.Р. Сиразиева, Т.А. Енейкина, Р.Ф. Гатина, Ю.М. Михайлов</i> 47
◇ Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил(C ₈ -C ₁₂) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов, методом ИК-спектроскопии. <i>М.Н. Амирасланова, Н.Р. Абдуллаева, Л.И. Алиева, Р.А. Рустамов, С.Ф. Ахмедбекова, Э.И. Азизбейли, Ш.Р. Алиева, Ф.А. Мамедзаде, А.П. Алиева</i>	16	◇ Исследование процесса и разработка технологии ультразвуковой сварки синтетических тканей. <i>С.С. Волков, В.М. Неровный, Г.А. Бигус</i> 53
◇ Синтез ударопрочного полистирола: влияние молекулярных параметров бутадиенового каучука. <i>Е.Н. Ткачева, О.М. Трифонова, И.Г. Ахметов</i>	20	Применение
◇ Синтез антрахинонсодержащих структурноокрашенных эпоксидных смол. <i>Д.М. Могнонов, О.Ж. Аюрова, О.В. Ильина</i>	24	◇ Антипиреновые покрытия, придающие вязкозному материалу огнестойкость. <i>Е.Н. Родловская, В.А. Васнев</i> 57
Анализ и методы расчёта		◇ Авиационные ориентированные органические стекла АО-120 и АО-120А. <i>Е.Г. Сентюрин, И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина, И.В. Орлова</i> 60
◇ Неизотермическое формование вязкоупругой полимерной пленки. <i>А.В. Баранов</i>	27	Обзоры
◇ Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 2. Опробование. <i>А.С. Иваницкий, А.А. Кордо, Л.И. Бойко, О.В. Томчани</i>	30	◇ Биополимеры: спасение или утопия? <i>В.В. Абрамов, Н.М. Чалая (по материалам профессора Кристиана Бонтена)</i> 63
		Информация
		◇ Высокотехнологичная разработка СИБУРа 67

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

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

М.С. Буренко

А.В. Коврига

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 26.06.2019 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

Тираж 500 экз.

Печать цифровая

Заказ 581

www.macizdat.ru

Структура и электрофизические свойства композиционных материалов на основе гудрона и полиэтилена высокого давления

Structure and electrophysical properties of composite materials based on vacuum residue and low density polyethylene

М.Ю. ДОЛОМАТОВ^{1,2}, А.М. ПЕТРОВ¹, Р.З. БАХТИЗИН¹, О.Л. РЫЖИКОВ¹

M.YU. DOLOMATOV^{1,2}, A.M. PETROV¹, R.Z. BAKHTIZIN¹, O.L. RYZHIKOV¹

¹ Башкирский Государственный Университет (Россия, Уфа)

² Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет (Россия, Уфа)

¹ Bashkir State University (Russia, Ufa), ² Ufa State Petroleum Technical University (Russia, Ufa)

petrovnanochemistry@gmail.com

Изучена структура и удельная электропроводность композиционных материалов на основе нефтяных дисперсных систем и полиэтилена высокого давления. Показано, что изменения свойств композитов соответствуют изменению степени структурной неоднородности.

Ключевые слова: структура, композиционные материалы, удельная электропроводность, энергия активации электропроводности, атомно-силовая микроскопия, компенсационный эффект электропроводности

The structure and specific electrical conductivity of composite materials based on vacuum residue and low density polyethylene has been studied. It is shown that changes in the properties of composites correspond to changes in the degree of structural heterogeneity.

Keywords: structure, composite materials, activation energy of conductivity, atomic force microscopy, compensation effect of conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-3-5

Введение

На сегодняшний день композиты на основе концентратов высокомолекулярных соединений нефти (ВМСН) и полиолефинов широко применяются в качестве электроизоляционных покрытий [1]. Введение в состав концентратов ВМСН (например гудронов, асфальтов) и полиолефинов способствует модификации и улучшению их физико-химических и эксплуатационных свойств [2–7]. Известно, что подобные композиционные материалы представляют собой микрогетерогенные системы, структура которых определяет физические свойства [4–6].

Изменение свойств таких систем имеет релаксационную природу и связано с перестройкой надмолекулярной структуры [4–6].

Варьируя тип и концентрацию полимера, можно получать композиционные материалы с заданным комплексом физико-механических свойств [3, 6].

По данным работ [2–7] можно констатировать, что при добавке полимера свыше 2–3% масс. в нефтеполимерных системах происходит скачкообразное изменение динамической вязкости, температуры размягчения (стеклования), а также относительной плотности и удельного объема.

В работе [3] обнаружено существование трех состояний композиционного материала в зависимости от концентрации полимера: «полимер в гудроне», «переходная область» и «гудрон в полимере». Области «полимер в гудроне» и «гудрон в полимере» отличаются друг от друга преобладающими свойствами основного компонента. Промежуточная область характеризуется неизменностью свойств в зависимости от концентрации полимера.

Одной из проблем, препятствующих направленному получению композитов с заданными электрофизическими свойствами, является отсутствие четких представлений о связи морфологии и свойств композиционных материалов.

Цель работы

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств композиционных материалов на основе гудрона и полиэтилена высокого давления и их зависимости от надмолекулярной структуры полимерного наполнителя.

Объекты и методы

В качестве объектов исследования были выбраны полученные в лаборатории композиционные материалы на основе гудрона западносибирских нефтей и полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Релаксационные характеристики изучали модифицированным методом КиШ (ГОСТ 11506).

Физико-химические свойства гудрона приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства гудрона.

Показатели	Значение
Плотность, кг/м ³ при 20°C	1012
Среднечисловая молекулярная масса, а.е.м.	814
Температура размягчения по КиШ, °C	33
Пенетрация при 25°C, мм	–
Дуктильность при 25°C, см	–
<i>Элементный состав, % масс.</i>	
C	85,65
H	10,62
S	2,80
N	0,58
O	0,35
<i>Групповой состав, % масс.</i>	
парафины и нафтенy	11,8
сумма ароматических	59,9
сумма смол	24,5
асфальтены	3,8

Свойства ПЭВД приведены в таблице 2.

Электрические измерения осуществлялись по следующей методике. Образцы помещались в цилиндрическую термостатированную ячейку, выполненную из фторопласта, с двумя плоскими металлическими электродами в дне и крышке ячейки.

Измерения осуществлялись с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса для определения удельной электропроводности высокоомных материалов на базе платформы NI ELVIS II.

Таблица 2. Характеристики ПЭВД.

Показатели	Значения
Предел текучести при растяжении, Па (кгс/см ²), не менее	93·10 ⁵
Прочность при разрыве, Па (кгс/см ²), не менее	122·10 ⁵
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	550
Плотность, кг/м ³	918±0,0015
Средневязкостная молекулярная масса (по данным вискозиметрии в растворе ксилола при T = 125°C), г/моль	45000
Интервал температур плавления, °C	107–120
Прочность при растяжении, МПа/м ²	22–32
Твердость по Бринеллю, МПа/м ²	0,45–0,58
Теплостойкость по Мартенсу, °C	120–128
Электрическая прочность, МВ/м	45–60

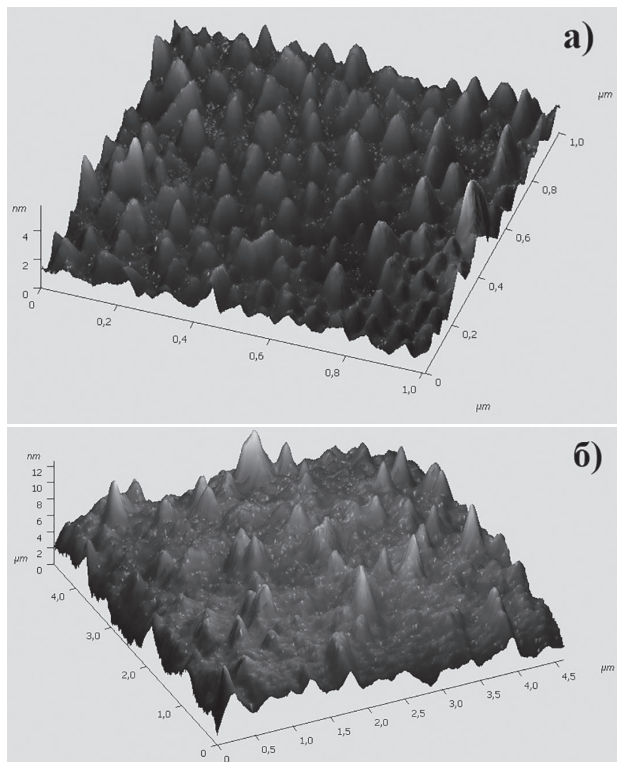


Рис. 1. Топографические изображения структуры композиционного материала с концентрацией ПЭВД 5,0 (а) и 10,0 (б) % масс.

Регистрацию температурных зависимостей измеряемых электрофизических свойств образцов проводили в интервале температур 25–165°C с шагом 5°C. После нагрева образца до температуры измерения он выдерживался при этой температуре в течение часа, и только после этого производилось измерение. Это было сделано для того, чтобы исключить инерционные эффекты.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии осуществлялись на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Integra Aura. Образцы композиционного материала равномерно наносили на полированное вольфрамовое стекло толщиной 0,5 мм. Исследования проводились на воздухе в полуконтактном режиме с использованием кремниевого зонда с закругленным радиусом 10 нм. Размеры сканируемой области 20×20 мкм; частота сканирования 0,6 Гц. Такая разрешающая способность позволила четко обнаружить изменения структуры композиционного материала с увеличением концентрации вводимого полиэтилена [3].

Результаты эксперимента

Приготовление композиционного материала выполнялось следующим образом: навеска гудрона помещается в автоклав емкостью 1 литр, обогреваемый через рубашку высококипящим теплоносителем до температуры 160°C; в расплав гудрона при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляется требуемое количество гранулированного ПЭВД. Известно, что полученный в результате растворения ПЭВД в гудроне композиционный материал характеризуется гелеобразной дисперсной структурой.

Результаты (рис. 1, а) свидетельствуют о формировании объемной сверхрешетки из глобул ПЭВД при концентрации до 5% масс.

При этом разброс диаметров глобул находится в пределах от 50 до 500 нм. На рисунке 1, б показана структура образца композиционного материала с концентрацией ПЭВД 10% масс. В этом образце образуются укрупненные полимерные глобулы диаметром 50 нм – 2 мкм, что указывает на усиление процесса агрегации глобул ПЭВД с ростом его концентрации и инверсию фаз с увеличением концентрации ПЭВД.

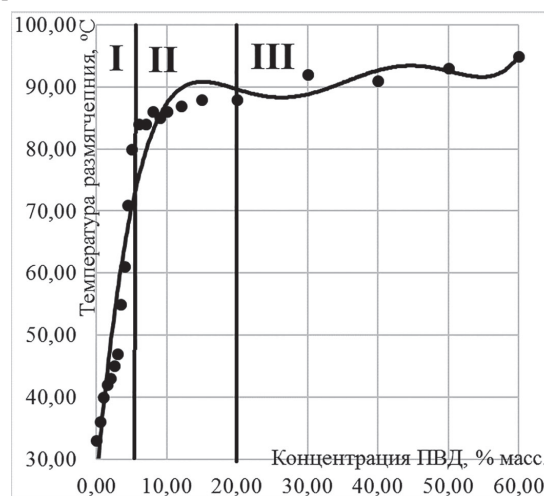


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения композиционного материала от содержания полиэтилена.

Изучены зависимости удельной электропроводности и температуры размягчения (стеклования) материала от концентрации ПЭВД. На графике зависимости температуры размягчения композиционного материала от концентрации ПЭВД (рис. 2) наблюдаются характерные области «ПЭВД в гудроне» (I), «Переходная область» (II) и «Гудрон в ПЭВД» (III). В области I проявляются электропроводящие свойства исходного гудрона, а область III характеризуется ярко выраженными диэлектрическими свойствами ПЭВД.

Наличие структурных изменений материала при концентрации ПЭВД, равной 5% масс., подтверждается также наличием характерного скачка диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Диэлектрическая проницаемость

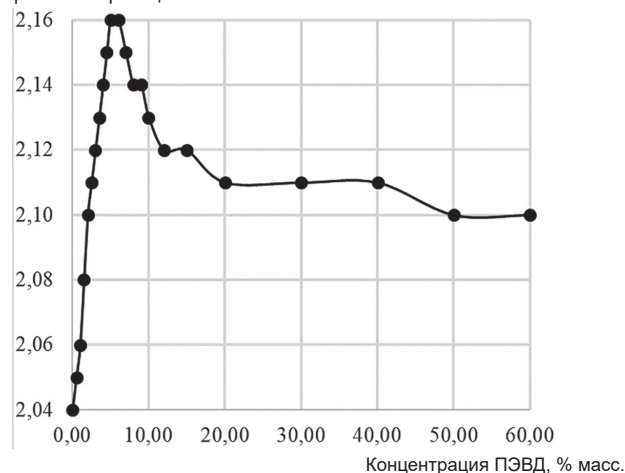


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости композиционного материала от концентрации полиэтилена.

На рисунке 4 представлена зависимость удельной электропроводности композиционного материала с различным содержанием ПЭВД от температуры. Электропроводность исходного гудрона при нормальных условиях составляет $\approx 5 \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹·м⁻¹. При нагреве до 165°C электропроводность гудрона возрастает до $\approx 10^{-7}$ Ом⁻¹·м⁻¹. При добавлении в гудрон ПЭВД до 5% масс. электропроводность получаемого композита при нормальных условиях снижается до $\approx 5 \cdot 10^{-12}$ Ом⁻¹·м⁻¹. Однако при увеличении содержания ПЭВД в составе композита значительно увеличивается интенсивность температурного роста электропроводности. Так, при температуре 165°C электропроводность композита с содержанием ПЭВД 5% масс. достигает $5 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·м⁻¹.

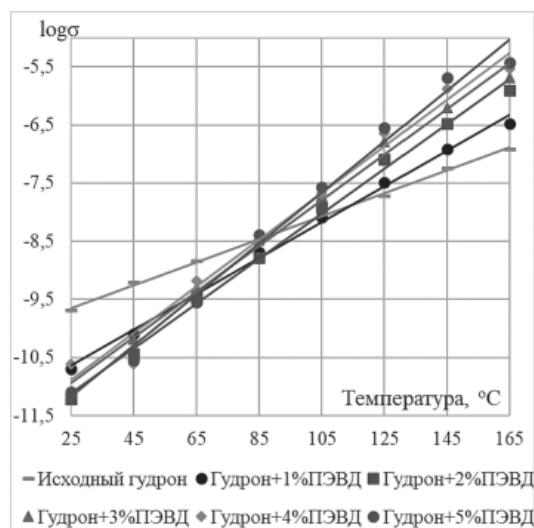


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности композиционного материала от температуры.

Из рисунка 4 следует, что температурные зависимости электропроводности подчиняются уравнению аррениусовского типа вне зависимости от морфологии образцов:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/2RT} \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспонента электропроводности, E – энергия активации электропроводности, кДж/моль, T – температура, K , R – универсальная газовая постоянная.

Результаты анализа зависимостей в соответствии с уравнением (1) приведены в таблице 3.

На рисунке 5 представлена зависимость энергии активации электропроводности от температуры размягчения полученных композиционных материалов. Энергия активации электропроводности увеличивается с возрастанием температуры размягчения. Это означает, что с ростом температуры размягчения движение зарядов в объеме композиционного материала затрудняется.

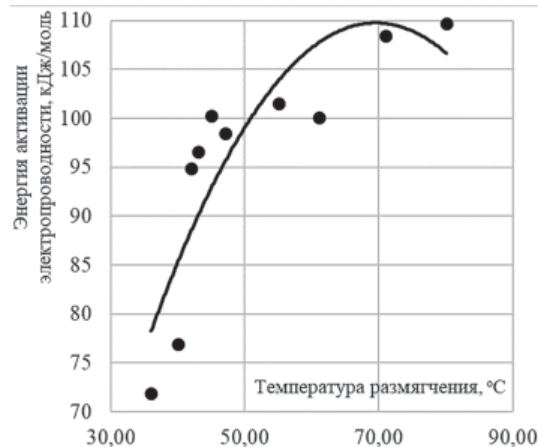


Рис. 5. Зависимость энергии активации электропроводности композиционного материала от температуры размягчения.

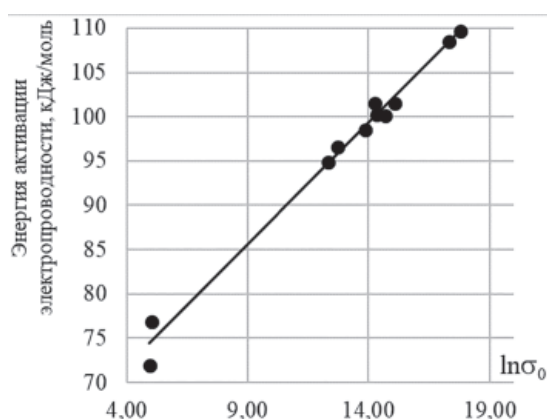


Рис. 6. Линейный компенсационный эффект электропроводности композиционного материала.

В результате обработки данных температурной зависимости электропроводности для композиционных материалов выявлен линейный характер компенсационного эффекта электропроводности (рис. 6).

Таблица 3. Параметры композиционного материала в зависимости от концентрации ПЭВД.

Содержание полиэтилена в композиционном материале	Температура размягчения по КиШ, °C	Логарифм предэкспоненты электропроводности	Энергия активации E_a , кДж/моль
0,00	33,00	14,271	51,548
0,50	36,00	4,942	71,928
1,00	40,00	5,030	76,923
1,50	42,00	12,349	94,925
2,00	43,00	12,728	96,571
2,50	45,00	14,324	100,235
3,00	47,00	13,871	98,482
3,50	55,00	15,084	101,523
4,00	61,00	14,686	100,102
4,50	71,00	17,313	108,454
5,00	80,00	17,781	109,667

Линейный компенсационный эффект электропроводности свидетельствует об однотипном прыжковом активационном механизме электропроводности во всем диапазоне соотношений гудрон/ПЭВД независимо от морфологии композита.

Закключение

Таким образом, методом АСМ установлено, что в композиционных материалах на основе гудрона и ПЭВД наблюдается структурная неоднородность, степень которой увеличивается с ростом концентрации ПЭВД. На графике зависимости температуры размягчения композиционного материала от концентрации ПЭВД наблюдаются характерные области «ПЭВД в гудроне» при концентрациях от 0 до 5% масс., «Переходная область» от 5 до 20% масс. и «Гудрон в ПЭВД» от 20% масс. и выше.

Активационный прыжковый механизм электропроводности композита сохраняется во всех диапазонах концентраций независимо от морфологии материала. Вследствие увеличения неоднородности структуры композита с ростом концентрации ПЭВД увеличивается энергия активации электропроводности.

Литература

- Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие / В.Д.Галдина. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
- Dolomatov M.Yu. The dynamic viscosity compensation effect in petroleum-polymer systems / M. Yu. Dolomatov, S. V. Dezortsev // International polymer science and technology, 2014. – V. 41, № 5. – p. 13–16.
- Dolomatov M.Yu. Reological and microstructural features of phase transitions in composite polymer materials based on tar and polyethylene / M. Yu. Dolomatov, S. V. Dezortsev, I.E. Nigmatullina, et al // Journal of engineering physics and thermophysics, 2014. – V. 87, № 2. – p. 289–294.
- Дезорцев С.В. Кинетические фазовые переходы 2-го рода в нефтеполимерных системах / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, И.Е. Нигматуллина // Башкирский химический журнал, 2012. – Т.19, №1. – С. 91–96.
- Дезорцев С.В. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерной системе «нефтяной гудрон-изотактический полипропилен» / С. В. Дезорцев, А. Ф. Ахметов, Э. Г. Теляшев // Башкирский химический журнал, 2015. – Т.22, №1. – С. 76–83.
- Дезорцев С.В. Фазовые переходы, реологические и прочностные характеристики нефтеполимерных систем / С. В. Дезорцев, М. Ю. Доломатов, С. Л. Ларионов, Э. Д. Курбанова // Башкирский химический журнал, 2010. – Т.17, №3. – С. 202–205.
- Доломатов М.Ю. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерных системах / М. Ю. Доломатов, С. В. Дезорцев // Башкирский химический журнал, 2010. – Т.17, №3. – С. 67–71.

**Исследование процессов модификации полиимидных систем,
предназначенных для создания композиционных многослойных материалов**
**Investigation of the processes of modification of polyimide systems
required to create composite multilayer materials**

А.С. ЕГОРОВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ², Д.В. КРАМАРЕВ², В.С. ОСИПЧИК³, В.Н. ИВАШКИНА³

A.S. YEGOROV¹, N.M. CHALAYA², D.V. KRAMAREV², V.S. OSIPCHIK³, V.N. IVASHKINA³

¹ НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА», Москва

¹ IREA The state scientific-research institute of chemical reagents and high purity chemical substance, Moscow

² АО «МИПП-НПО «Пластик», Москва

² Interregional Institute of Plastics Processing Scientific-Production Association "Plastic" JSC, Moscow

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

³ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Tschalaya@yandex.ru

В работе исследовались процессы модификации полиамидокислоты для получения полиимидных плёнок. Определялись реологические и деформационно-прочностные свойства модифицированных полиимидных материалов. Разработаны модифицированные полиимидные системы с регулируемыми свойствами.

Ключевые слова: полиамидокислота, полиимидная плёнка, модификация, реологические свойства, деформационно-прочностные свойства.

We investigated the processes of modification of polyamid acid to obtain polyimide films. The rheological and deformation-strength properties of the modified polyimide materials were determined. Developed modified polyimide systems with adjustable have been developed.

Keywords: polyamide acid, polyimide film, modification, rheological properties, physico-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-6-8

Полиимидные материалы используются при температурах (+250–500)°С (в зависимости от времени и среды), при криогенных температурах, при воздействии проникающей радиации дозами 10⁴ Мрад и более, при высоких механических нагрузках и при сочетании этих условий. Они эффективно применяются в электротехнике и радиоэлектронике, авиационной, ракетно-космической и других отраслях промышленности, так как могут существенно снизить вес и габариты изделия, повысить их надежность, удельную мощность и рабочую температуру.

Анализ научно-технических данных и практических работ по разработкам термостойких полимерных материалов, в частности, полиимидов, показал перспективность использования термопластичных полиамидокислот (ПАК) и лаков, на основе которых получают свободные полиимидные (ПИ) пленки с использованием мономеров различного химического строения.

Однако непрерывно растущие требования к материалам приводят к необходимости расширения типового ассортимента выпускаемых термостойких пленок и создания новых видов полиимидных систем со специальными свойствами.

Другим важным направлением практического использования полиимидов является разработка связующих (матричных смол) для композиционных материалов. В развитии полиимидов как связующих можно отметить две тенденции: стремление к снижению температуры переработки ПИ в изделия и максимально возможное повышение температуры эксплуатации изделий. Эти тенденции актуальны в настоящее время, так как требуется, чтобы композиционные конструкции изделий обладали наряду с высокой теплоустойчивостью повышенным уровнем диссипативных свойств.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование процессов модификации полиимидных систем для получения плёночных материалов. Перспективность широкой модификации полиимидных систем была рассмотрена в работе [1].

Для проведения исследований были выбраны преполимеры – полиамидокислоты (ПАК), полученные с использованием моно-

меров различного химического строения, из которых получают свободные ПИ пленки. Использовали полиамидокислоту, которая является продуктом взаимодействия пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диамино-дифенилового эфира в среде диметилформамида производства АО «МИПП-НПО «Пластик».

Изготовление свободных пленок для исследования свойств осуществляли по разработанной методике. Раствором полиимидного термопластичного лака через фильтр поливали на стеклянные пластины, распределяя ракельным ножом тонким слоем на пластине. Стеклянные пластины помещали на решетку, установленную в термошкафу типа СНОЛ, и подвергали термической имидизации, повышая температуру по ступенчатому режиму:

- подъем температуры от 20 до 100°С со скоростью 5°/мин., выдержка при температуре 100°С в течение 1 часа;

- подъем температуры от 100 до 250°С со скоростью 5°.

Модификация ПАК проводилась специально подобранными веществами. Значительный интерес представляет использование в качестве модификаторов кремнийорганических соединений, а именно полисилоксан-полиоксикарбонатов блок-сополимеров (ПСПЭ), молекулы которых включают гидрофобные полиорганосилоксановые и гидрофильные полиоксикарбонатные блоки [2]. Такие соединения широко применяются в качестве поверхностно-активных добавок, высокоэффективных смачивателей и эмульгаторов. Предполагается, что ПСПЭ будет способствовать увеличению совместимости компонентов, снижать напряженное состояние высоковязкой системы, улучшать пропитку волокон и тканей полиимидными системами. В работе использовали ПСПЭ марки ISC, а также эффективное поверхностно-активное вещество полиметилсилоксан (ПМС).

Другим модификатором свойств полиимидов служил мономерный циклокарбонат (ПК). Этот модификатор был выбран на основании данных о положительном влиянии его на изменения свободной поверхностной энергии, в частности, поверхностного натяжения плёнок.

Использование следующего модификатора – поливинилформальдегида (винифлекса) – позволяет предположить увеличение значений деформационно-прочностных показателей такой системы за счёт образования поперечных связей из-за процессов сшивки.

Выбор в качестве модификатора альдегидного каучука, представляющего насыщенного поликетон (эпоксиуретан), обусловлено тем, что в такой системе из-за образования уретановой связи возможно увеличение адгезии полиимидной системы к волокну и наполнителям.

Таким образом, для проведения исследований были разработаны композиции на основе преполимера ПАК с модификаторами, из которых затем методом полива получали полиимидные плёнки.

Одной из первоочередных задач в данной работе было исследование реологических свойств разработанных композиций преполимера ПАК с различными модификаторами. Исследования реологических характеристик проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T путём измерения сопротивления вязкой системы к истечению при заданной скорости сдвига. Принцип действия вискозиметра основан на вращении шпинделя, который погружается в образец материала, закрепленного на упругом элементе. Изменение вращения шпинделя, вызванное изменением вязкости системы, замеряется по отклонению упругого элемента, которое, в свою очередь, преобразовывается в электрический сигнал ротационным преобразователем [3].

Результаты испытаний реологических свойств разработанных композиций представлены в таблице 1. Изменения вязкости при заданной скорости сдвига $0,25 \text{ с}^{-1}$, при различных температурах и от величины обратной температуры представлены на рисунках 1 и 2.

Из представленных рисунков видно значительное уменьшение вязкости композиций ПАК + 2% винифлекс + ISC. Заметное уменьшение вязкости, особенно при температуре 25°C , наблюдается для композиций ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC и ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC. Полученные данные свидетельствуют об улучшении технологических свойств этих композиций и возможном снижении температуры их дальнейшей переработки.

Таблица 1. Значения реологических характеристик композиций на основе ПАК и модификаторов при скорости сдвига $0,25 \text{ с}^{-1}$.

№ п/п	Наименование композиции преполимера ПАК и модификатора	Вязкость, сПз			Крутящий момент, %		
		температура, $^\circ\text{C}$			температура, $^\circ\text{C}$		
		25	50	80	25	50	80
1	ПАК без модификатора	127	36	11	12,4	3,6	1,1
2	ПАК + 0,5% ISC	156	30	11	15,6	3	1,1
3	ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC	75	38	12	7,5	3,8	1,2
4	ПАК + 2% винифлекс	113	59	21	11,3	5,9	2,1
5	ПАК + 2% винифлекс + isc	40	23	17	4	2,3	1,7
6	ПАК + 3% альдегидный каучук	124	109	20	12,4	10,9	2
7	ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC	82	33	15	8,2	3,3	1,5

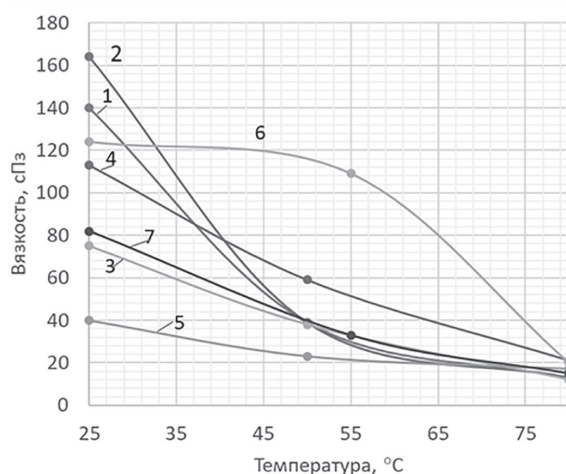


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры модифицированных ПАК. 1 – ПАК; 2 – ПАК + 0,5% ISC; 3 – ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC; 4 – ПАК + 2% винифлекс; 5 – ПАК + 2% винифлекс + ISC; 6 – ПАК + 3% альдегидный каучук; 7 – ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC.

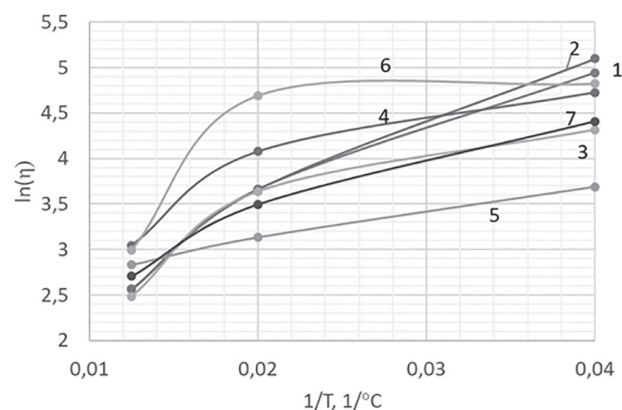


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры модифицированных ПАК. 1 – ПАК; 2 – ПАК + 0,5% ISC; 3 – ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC; 4 – ПАК + 2% винифлекс; 5 – ПАК + 2% винифлекс + ISC; 6 – ПАК + 3% альдегидный каучук; 7 – ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC.

Для определения удельной свободной поверхностной энергии, дисперсионной и полярной составляющих поверхностного натяжения плёнок ПИ был использован двухжидкостной метод Оуэнса-Вендта-Кабли. В рамках этого метода удельную свободную поверхностную энергию рассчитывают путем решения системы из двух уравнений:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \gamma_{LV(1)} = 2(\gamma_{LV(1)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(1)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \gamma_{LV(2)} = 2(\gamma_{LV(2)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(2)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы капель тестовых жидкостей на поверхности, $\gamma_{LV(1)}$, $\gamma_{LV(2)}$, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(2)}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей, значения которых приведены в работе [4].

Таким образом, система уравнений принимает следующий вид:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \cdot 48,3 = 2 \cdot (29,3 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (19,0 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \cdot 72,6 = 2 \cdot (21,8 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (50,8 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

Для нахождения полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения разработанных плёнок были определены углы смачивания этиленгликоля и воды на поверхностях этих плёнок. Полученные значения представлены в табл. 3.

Таблица 2. Поверхностное натяжение γ_{LV} , дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) различных жидкостей при 20°C .

жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
вода	72,6	21,8	50,8

Таблица 3. Значения углов смачивания тестовых жидкостей (вода и этиленгликоль) на поверхности плёнок ПАК и ПИ.

№	Состав композиции	Угол смачивания по воде	Угол смачивания по этиленгликолю
1	ПИ (без модификаторов)	84	56
2	ПИ + ISC	75	59
3	ПИ + ПК + ISC	83	75
4	ПИ + WACKER 060L	88	70
5	ПИ + ПМС-500	86	64
6	ПИ + винифлекс 22	72	56
7	ПИ + винифлекс + isc	74	43
8	ПИ + альдегидный каучук (3%)	68	41

Решения системы уравнений представлены в табл. 4.

При известном значении удельной свободной поверхностной энергии волокна максимальная разница между работой когезии и работой адгезии соответствует связующему с максимальным значением поверхностного натяжения, которое может являться критерием выбора модификатора. В случае полярного волокна (угольного или полиарамида) основной вклад вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии полиамидо-компоненты. При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна, соответствующая равенству работы когезии и работы адгезии. Соответственно, одним из критериев

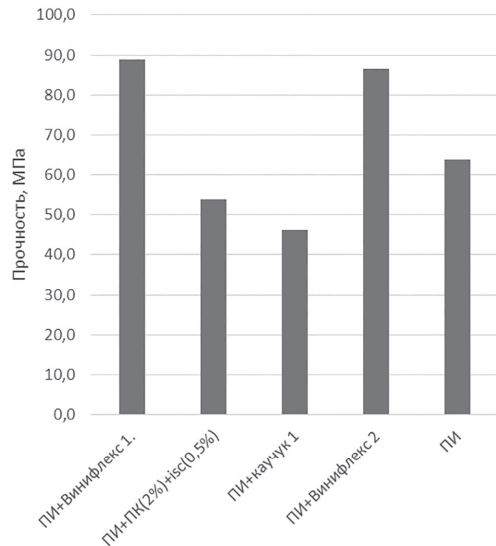
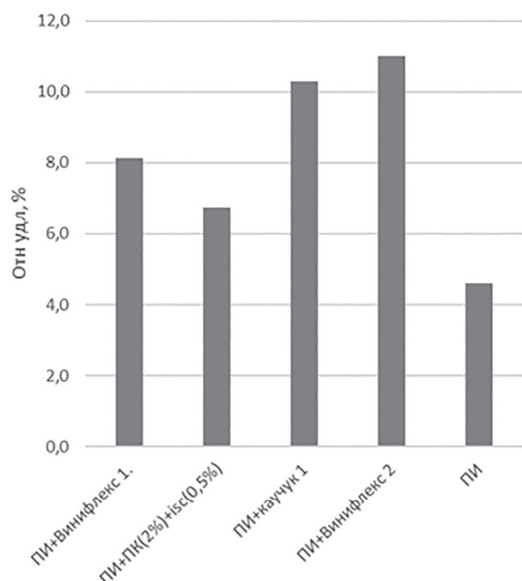
Таблица 4. Поверхностное натяжение γ_{LV} , ее дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) разработанных плёнок.

№	Состав композиции	Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения, мДж/м ²	Полярная составляющая поверхностного натяжения, мДж/м ²	Полное поверхностное натяжение, мДж/м ²	Доля дисперсионной составляющей	Доля полярной составляющей
1	ПИ (без модификаторов)	2,24	1,56	3,80	59%	41%
2	ПИ + ISC	1,85	2,04	3,88	48%	52%
3	ПИ + ПК + ISC	1,53	2,09	3,62	42%	58%
4	ПИ + WACKER 060L	1,91	1,69	3,61	53%	47%
5	ПИ + ПМС-500	2,06	1,64	3,70	56%	44%
6	ПИ + винифлекс 22	1,82	2,12	3,94	46%	54%
7	ПИ + винифлекс + ISC	2,38	1,60	3,97	60%	40%
8	ПИ + альдегидный каучук (3%)	1,98	2,20	4,18	47%	53%

выбора модификатора может быть величина полярной составляющей поверхностной энергии. Из представленных в табл. 4 данных можно заметить, что введение модификаторов увеличивает значение полярной составляющей поверхностного натяжения. Особенно заметно это проявляется при введении ПИ + ПК + ISC (полярная составляющая увеличивается с 41% для немодифицированного полимера до 58%). Соответственно, с целью увеличения контакта между волокном и связующим целесообразно использовать композицию состава ПИ + ПК + ISC.

На следующем этапе были проведены физико-механические испытания разработанных модифицированных полиимидных плёнок.

Результаты испытаний представлены в таблице 5 и на диаграммах рис. 3 и рис. 4.

**Рис. 3. Диаграмма изменения прочности ПИ плёнок при растяжении плёнок в зависимости от вида модификатора.****Рис. 4. Диаграмма изменения относительного удлинения при разрыве плёнок в зависимости от вида модификатора.**

Из диаграмм видно, что введение в композицию модификаторов винифлекс 1 и винифлекс 2 приводит к увеличению прочности при растяжении примерно в 1,3 раза. Положительный результат увеличения деформационных свойств удалось получить введением в систему не только модификатора винифлекс 2, но и каучука альдегидного.

Таблица 5. Значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве ПИ плёнок.

Наименование композиции ПИ	Прочность при растяжении; МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
ПИ без модификатора	63,8	4,6
ПИ+ 2% винифлекс 1	88,9	8,1
ПИ + ПК(2%)+ ISC (0,5%)	54,0	6,8
ПИ + каучук альдегидный	46,2	10,3
ПИ +2% винифлекс + ISC (2)	86,5	11,0

Таким образом, в результате исследований установлено:

- вязкость модифицированных композиций состава ПАК + 2% винифлекс + ISC заметно уменьшается. Наблюдается также уменьшение вязкости композиций ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC и ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC, особенно при температуре 25°C. Полученные данные свидетельствуют об улучшении технологических свойств этих композиций и возможном снижении температуры их переработки;
- введение модификатора ПК + ISC в полиимидную плёнку заметно увеличивает значение полярной составляющей поверхностного натяжения. С целью увеличения контакта между волокном и связующим целесообразно использовать композицию состава ПИ + ПК + ISC;
- введение в композицию модификаторов винифлекс 1 и винифлекс 2 приводит к увеличению прочности при растяжении плёнок. Положительный результат увеличения деформационных свойств получен введением в систему модификатора винифлекс 2, а также каучука альдегидного. Эти композиции целесообразно использовать для производства плёнок с улучшенными деформационно-прочностными свойствами.

Следовательно, в зависимости от требований потребителя к технологическим и эксплуатационным свойствам полиимидных плёнок можно получать модифицированные полиимидные системы с регулируемыми свойствами, что открывает новые возможности создания полиимидных многослойных композиционных материалов и конструкций из них.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках договора № 18-29-18087/18 о предоставлении гранта победителю конкурса и реализации научного проекта.

Литература

1. Крамарев Д.В., Азаров В.Г., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б. Изучение процессов имидизации и модификации полиимидных материалов для многослойных конструкций // Пластические массы. 2016, №9–10, с.7–10.
2. Петроградский А.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Харламова А.А., Женева М.В. Синтез и исследование поверхностно-активных свойств полиоксикаленсилосоксанов. // Ж.Общ. Химия, 2009. – Т.79(141), №12, с.2003–2007.
3. Инструкция по работе на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T.
4. Горбаткина Ю.А. Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно–матрица // Механика композиционных материалов. – 2000. – Т.36, №3. – С. 291–304.

Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах

Structure and calculation of filler content in particle-filled polymer composites in mass and volume units

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

simonov@mitht.ru

В работе приведены данные расчетов по структуре и составам дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с различными наполнителями и полимерными матрицами.

Показано, что параметры структуры, составы ДНПКМ, а также зависимости свойства – параметры структуры следует представлять только в объемных единицах (об.д. или об.%).

Расчеты составов в массовых единицах допускаются для расчетов навесок при создании ДНПКМ.

Ключевые слова: полимеры, наполнители, композиционные материалы, структура и составы дисперсных систем

The paper presents the data of calculations of the structure and composition of particle-filled polymer composites with various fillers and polymer matrices. It is shown that the parameters of the structure, the filler content of composite, as well as the dependencies of properties on the parameters of the structure should be presented only in volume units (vol. fractions or vol. %). Calculations of the compositions in mass units are allowed for the calculation of weighing in composites manufacturing.

Keywords: polymers, fillers, composite materials, structure and composition of dispersed systems

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10

При создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) расчеты их составов и определение содержания исходных компонентов можно выполнять как в массовых, так и объемных единицах [1].

Технологам при производстве ДНПКМ непосредственно на заводах, в цехах удобно проводить расчеты в массовых единицах (массовых долях или процентах) и получать навески исходных компонентов. Массовые единицы указывают на соотношение в ДНПКМ и навесках исходных компонентов и не имеют отношения к структуре и ее параметрам.

При рассмотрении в научных журналах и статьях вопросов структурообразования, параметров структуры и зависимостей свойств от состава ДНПКМ следует использовать описание составов в объемных единицах (объемных долях или процентах).

Анализ научно-технической литературы показал, что авторы многочисленных статей, рассуждая о структуре и свойствах ДНПКМ, приводят данные и зависимости чаще всего в массовых, а не объемных единицах.

Тезис для всего материаловедения, что структура определяет свойства, остается верным. Структура композиционных материалов (и в частности ДНПКМ) описывается только в объемных единицах и не может быть представлена в массовых единицах, так как в этом случае следует учитывать соотношение плотностей исходных компонентов [2, 3].

Это можно проиллюстрировать на простом примере, который показывает, что при одной и той же структуре и составе в объемных единицах, состав материала в массовых единицах может изменяться от 0,001 до 96 массовых долей.

Возьмем объем куба со стороной $2d$ и в него поместим 8 шаров (простая кубическая упаковка) с диаметром d , при этом шары займут объем равный 0,52 об.д. (58 об.%). Структуру такого ДНПКМ в объемных единицах можно представить как: 0,52 об.д. занимает дисперсный наполнитель и 0,48 об.д. – полимерное связующее.

Рассмотрим состав этой модельной структуры в массовых единицах при условии, что шары изготовлены из материалов с разной плотностью (ρ_n), а плотность полимерной матрицы (ρ_p) примем равной $\sim 1,0 \text{ г/см}^3$.

Расчеты были выполнены для шаров с плотностью от 0,00129 до $21,0 \text{ г/см}^3$. Этот диапазон по плотности охватывает все известные наполнители для полимерных материалов: от газообразных (воздух) до самого тяжелого металла (платины).

Ниже приведены истинные плотности материалов, которые использовали для изготовления шаров: воздух – $0,00129 \text{ г/см}^3$, пенополистирол – 0,1, пористый материал – 0,25, древесина – 0,5, полимерный материал – 1,25, стекло – 2,5, титан – 4,4, сталь – 7,8, свинец – 16,0 и платина – $21,0 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость доли дисперсного наполнителя (шар) в ДНПКМ в массовых единицах от плотности исходного компонента при условии, что сохраняется постоянная объемная доля наполнителя, которая составляет 0,52 об.д.

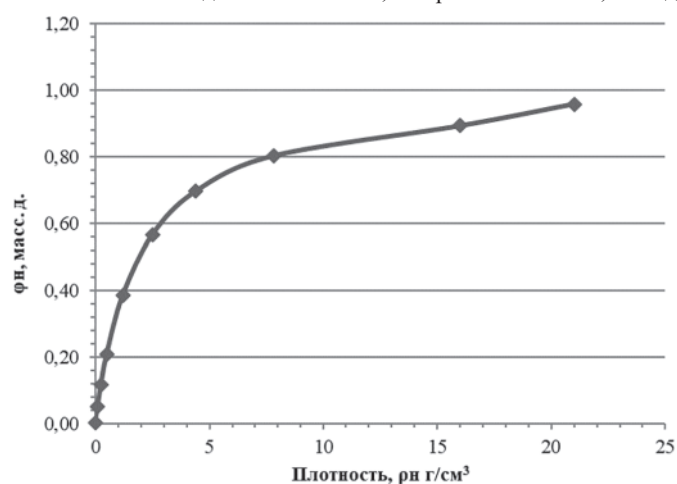


Рис. 1. Зависимость массовой доли дисперсного наполнителя (ϕ_n) в ДНПКМ с плотностью полимерной матрицы $1,0 \text{ г/см}^3$ при постоянной объемной доле дисперсного наполнителя – 0,52 об.д.

Таким образом, структура ДНПКМ остается постоянной и не зависит от плотности исходного компонента (шара).

Приведенные данные показывают, что при постоянных параметрах структуры ($\phi_n = 0,52 \text{ об.д.}$) ДНПКМ его состав, выраженный

в массовых единицах (масс.д.), определяется значением истинной плотности наполнителя (при постоянной плотности полимерной матрицы) и изменяется от 0,0007 до 0,96 масс.д. Поэтому проводить сравнение результатов для дисперсных систем с наполнителями с разной плотностью на одной или разных полимерных матрицах некорректно.

На этом примере убедительно показано, что параметры структуры ДНПКМ описываются только в объемных единицах (об.д. или об.%) и не зависят от плотности дисперсного наполнителя и полимерной матрицы, что позволяет сравнивать результаты для наполненных систем с разными наполнителями и матрицами.

Можно провести аналогичные расчеты для ДНПКМ с полимерными матрицами разной плотности ($\rho_{\text{п}}$ от 0,80 до 1,5 г/см³) и для фторопласта с плотностью 2,2 г/см³, значения которой охватывают весь диапазон плотностей для полимеров (рис. 2), а также для дисперсного наполнителя при разных значениях его объемной доли, согласно классификации дисперсных систем [4]: разбавленные системы – 0,076 об.д., низконаполненные – 0,16 об.д., средненаполненные: для СНС-1 – 0,255 об.д. и СНС-2 – 0,34 об.д., высоконаполненные – 0,52 и 0,64 об.д.

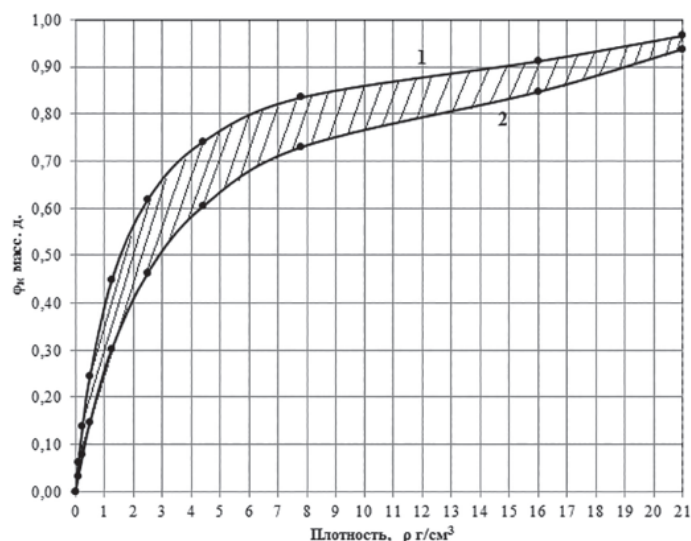


Рис. 2. Зависимость массовой доли дисперсного наполнителя (ϕ_n) в ДНПКМ с плотностью полимерной матрицы 0,8 г/см³ (1) и 1,5 г/см³ (2) при постоянной объемной доле дисперсного наполнителя – 0,52 об.д.

Проектировать составы ДНПКМ с комплексом заданных свойств следует только в объемных единицах (об. д. или об.%), как показано в таблице в работах [4, 5].

Содержание дисперсного наполнителя выбирают согласно классификации дисперсных систем по структурному принципу [4], значениям параметров решеток (координационное число и коэффициент плотности упаковки) и обобщенного параметра структуры Θ (доля полимерной матрицы для формирования прослойки между дисперсными частицами).

Когда определена группа ДНПКМ (разбавленные, низконаполненные, средненаполненные до предела текучести и с пределом текучести, высоконаполненные и сверхвысоконаполненные), обобщенный параметр структуры Θ и содержание наполнителя в объемных единицах, то для конкретной полимерной матрицы с заданной плотностью ($\rho_{\text{п}}$) содержание дисперсного наполнителя пересчитывают с объемных на массовые единицы.

Связь между объемными и массовыми единицами содержания наполнителя ($\phi_{\text{об.н}}$ и $\phi_{\text{масс.н}}$) в двухфазном ДНПКМ (наполнитель + полимерная матрица) определяется соотношениями:

$$\phi_{\text{об.н}} = (\rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н}}) / [(1 / \phi_{\text{масс.н}}) + (\rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н}}) - 1], \text{ об.д.}$$

$$\phi_{\text{масс.н}} = \phi_{\text{об.н}} / [\phi_{\text{об.н}} (1 - \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н}}) + \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н}}], \text{ масс.д.}$$

После этого технологи рассчитывают навески для получения заданного количества полимерного композиционного материала.

Полученные результаты позволяют сделать только один вывод: проектировать структуру, составы ДНПКМ, а также рассматривать зависимости свойство – параметры структуры следует только в объемных единицах.

Данные о свойствах ДНПКМ, представляемые в массовых единицах, верны только для конкретной полимерной матрицы и дисперсного наполнителя, не связаны со структурой композиционного материала и не позволяют проводить их сравнение с другими дисперсными системами.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д., Кандырин Л.Б. / Сборник аналитических и проблемных задач по курсу «Принципы создания композиционных материалов» // – М.: МИХМ, 1999. – 85 с.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б. / «Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками» // Пластические массы. – 2012, № 5, С. 52–57.
3. Симонов-Емельянов И. Д., Апекусов Н.В., Трофимов А.Н., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Петров О.О. / Структурообразование, составы, и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов» // Пластические массы. – 2012 – №6, С. 7–13.
4. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015, №9–10, С. 29–36.
5. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 «Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс» / И.Д. Симонов-Емельянов. – С-Пб.: Профессия, 2009. – 314–354 с.

Сорбционные свойства пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле

Sorption properties of the hydroxypropylcellulose and ethylcellulose films, formed from mixed solvents in the magnetic field

А.Г. ГАЛЯС, Н.А. ЧЕРНЫХ, С.А. ВШИВКОВ

A.G. GALYAS, N.A. CHERNYKH, S.A. VSHIVKOV

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

A.G.Galias@urfu.ru

Сорбционным методом и методом поляризационной микроскопии изучены диффузионные свойства и структура пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено изменение коэффициентов диффузии растворителей в пленки, полученные при воздействии магнитного поля.

Ключевые слова: диффузия, жидкокристаллические полимеры, магнитное поле, полимерные пленки, структура

Diffusion properties and structure of the hydroxypropyl- and ethylcellulose films, formed from mixed solvents in the magnetic field and in its absence, have been studied with sorption method and polarized microscopy. It was found the change of the diffusion coefficients of solvents into the films, obtained under the influence of the magnetic field.

Keywords: diffusion, liquid crystalline polymers, magnetic field, polymer films, structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-11-13

На сегодняшний день имеется довольно много данных о влиянии магнитного поля на поведение жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров в растворах [1–4]. Так, в работе [2] представлены экспериментальные данные о расширении температурной области существования жидкокристаллических фаз в растворах эфиров целлюлозы под действием магнитного поля. Обнаружен пороговый характер воздействия магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы [2], что согласуется с теоретическими представлениями [1]. Кроме того, под действием магнитного поля вязкость растворов эфиров целлюлозы, как правило, возрастает, и увеличиваются размеры надмолекулярных частиц [3, 4]. Имеются немногочисленные сведения о влиянии магнитного поля на структуру и свойства полимеров в твердом состоянии [5, 6]. В работе [5] обнаружено увеличение теплоемкости композита на основе ацетобутирата целлюлозы и полиуретана, полученного при воздействии магнитного поля. В работе [6] установлено, что под действием магнитного поля размеры сферолитов полиэтиленгликоля уменьшаются на порядок [6]. Поскольку подавляющее большинство полимеров используется именно в твердом состоянии, подобные исследования могут представлять практический интерес.

Для регулирования свойств полимеров, получаемых из растворов, широко используются смешанные растворители. Поэтому совместное применение смешанных растворителей и магнитного поля в процессе формирования полимерного материала может позволить очень тонко регулировать его структуру. Целью настоящей работы явилось изучение структуры и сорбционных свойств пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей при воздействии магнитного поля. Выбор полимеров обусловлен тем, что ранее было обнаружено влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в их растворах [4, 7].

Экспериментальная часть

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) со степенью замещения 3,1 и $M_w = 10^5$, этилцеллюлозу (ЭЦ) со степенью замещения 2,6 и $M_n = 2,4 \times 10^4$ фирмы Acros Organics (Бельгия). Степень замещения использованных полимеров рассчитана по результатам элементного анализа. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол (95%), толуол и изопропанол. Контроль

степени чистоты растворителей проводили по показателю преломления [8], который определяли с помощью рефрактометров ИРФ-22 и NAR-2T.

Предварительно готовили смешанные растворители, задавая требуемое соотношение компонентов. Растворы полимеров в смешанных растворителях готовили при комнатной температуре, с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр с размерами пор 40–100 мкм.

Пленки получали методом полива растворов полимеров на подложку с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении как в магнитном поле с напряженностью 3,6 и 3,7 кЭ, так и в его отсутствие. Окончательную сушку пленок до постоянной массы проводили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт.ст. Для отливки пленок использовали две установки, схемы которых представлены на рис. 1.

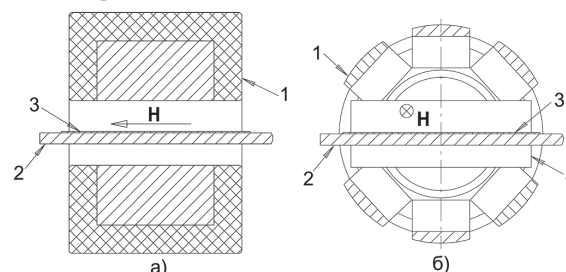


Рис. 1. Схемы установок с постоянными магнитами, создающими магнитное поле с силовыми линиями, направленными параллельно ($H_{||} = 3,6$ кЭ) (а) и перпендикулярно ($H_{\perp} = 3,7$ кЭ) (б) продольной оси отливаемой пленки. 1 – постоянный магнит, 2 – алюминиевая опора для крепления подложки и нанесения раствора, 3 – слой раствора, 4 – алюминиевая трубка.

Для создания эквивалентных условий испарения растворителя при получении пленок в магните, показанном на рис. 1б, а также в отсутствие магнитного поля применялась алюминиевая трубка с внутренним диаметром 23 мм и длиной 62 мм, что совпадает с параметрами внутренней полости трубчатого магнита. В таблице 1 приведены сведения о концентрациях полимеров в поливочных растворах и материале подложек.

Таблица 1. Концентрации полимеров в поливочных растворах и материал подложки.

Полимер	Растворитель	Концентрация полимера, %	Материал подложки
ГПЦ	вода – этанол (0–80% этанола)	13	Двуосноориентированная полипропиленовая пленка
	этанол (95%)	15	
ЭЦ	изопропанол – толуол (0–100% толуола)	12	Пищевая алюминиевая фольга

Пленки, полученные из этих растворов, соответствовали заданной геометрии, имели гладкую поверхность, среднюю толщину 35–120 мкм. Включения воздуха отсутствовали.

Структуру пленок изучали с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX 51.

Набухание пленок ГПЦ изучали в парах воды, а ЭЦ – в парах толуола в замкнутом пространстве над чистыми растворителями при температуре $295 \pm 0,5$ К. Установка состояла из разъемного стеклянного цилиндрического сосуда с внутренним диаметром 47,5 мм и длиной 570 мм, к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена. В работе была использована предварительно прокалиброванная металлическая спираль с чувствительностью $\gamma = 0,25\text{--}0,26$ мм/мг. На нижний конец спирали подвешивали образец полимерной пленки прямоугольной формы шириной 14–17 мм и длиной 42–62 мм. Масса пленок варьировалась от 0,05 до 0,13 г. За растяжением спирали следили с помощью катетометра КМ-8, позволяющего фиксировать удлинение спирали с точностью до 0,005 мм. Наблюдения проводили в течение 6 часов или до обрыва пленки. По полученным данным строили кинетические кривые набухания пленок в координатах $\alpha = f(t)$, где t – время, α – степень набухания, которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (1)$$

где m и m_0 – текущая и исходная масса пленки соответственно.

Результаты и их обсуждение

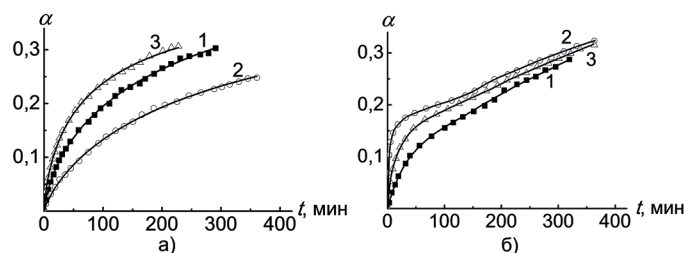


Рис. 2. Кинетические кривые набухания в парах воды пленок ГПЦ, полученных из смеси вода/этанол 50/50% (а), и пленок ЭЦ в толуоле: полученных из толуола (б), при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3). $T = 295 \pm 0,5$ К.

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые сорбции паров воды пленками ГПЦ и паров толуола пленками ЭЦ. Из представленных кривых сорбции видно, что магнитное поле оказывает влияние на скорость набухания пленок ГПЦ и ЭЦ. На основании полученных данных был проведен расчет коэффициентов диффузии растворителей в пленки ГПЦ и ЭЦ по уравнению [9]:

$$\ln G = \ln \left(\frac{8M_{\infty}D}{l^2} \right) - \frac{D}{l^2} \pi^2 t \quad (2)$$

где $G = dM/dt$ – скорость изменения массы образца, M_{∞} – равновесное количество сорбированного пленкой растворителя; D – коэффициент диффузии; l – толщина пленки; t – время. Это уравнение позволяет определить коэффициент диффузии при отсутствии значения M_{∞} . Применение данного уравнения становится особенно актуальным, когда для достижения равновесной степени набухания требуется очень много времени, либо когда во время эксперимента пленка может значительно деформироваться и обрываться, что часто наблюдалось во время измерений.

На рис. 3 представлены типичные зависимости $\ln G$ от t для пленок ГПЦ и ЭЦ, полученных в магнитном поле и в его отсутствие. По наклону начальных прямолинейных участков этих зависимостей определялись коэффициенты диффузии растворителей в пленки. Зависимости коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ и толуола в пленки ЭЦ от состава растворителя для пленок, полученных в магнитном поле и в его отсутствие, представлены на рис. 4.

Порядок величин коэффициентов диффузии достаточно хорошо согласуется с литературными данными [10, 11]. Объяснить наблюда-

емую зависимость коэффициентов диффузии от состава растворителя возможно, если допустить, что макромолекулы эфиров целлюлозы ориентируются под действием не только магнитного поля, но и материала подложки. Ориентирующее действие магнитного поля на жесткоцепные макромолекулы описано в ряде работ [1, 12, 13]. Эфиры целлюлозы являются полимерами с полужесткими цепями [14]. Для растворов эфиров целлюлозы также обнаружено влияние магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства [2–4, 7]. Под действием магнитного поля холестерический жидкий кристалл может переходить в нематический [12, 13]. Также следует отметить, что опыты проводятся с магнитным полем с напряженностью 3,6–3,7 кЭ, а критическая напряженность магнитного поля, необходимая для перехода холестерического жидкого кристалла в вынужденный нематический составляет для растворов эфиров целлюлозы и поли- γ -L-бензилглутамата 2–2,5 кЭ [2]. Также было показано, что как в водных, так и в этанольных растворах ГПЦ образует жидкокристаллические фазы [7, 15]. Таким образом, магнитное поле может приводить к формированию неравновесных жидкокристаллических структур в твердых пленках ГПЦ и ЭЦ. Наличие областей, проявляющих оптическую анизотропию, подтверждается поляризационно-микроскопическими исследованиями (рис. 5).

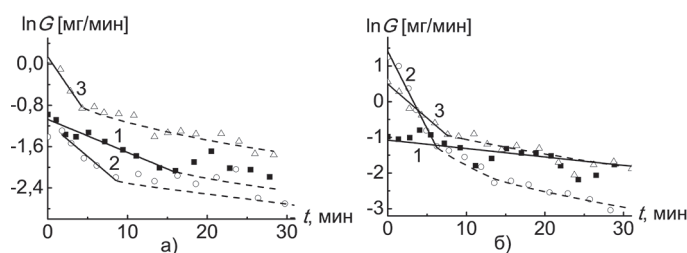


Рис. 3. Кинетические кривые (в координатах $\ln G$ - t) для расчета коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ (а) и толуола в пленки ЭЦ, полученных при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3). Пленки ГПЦ толщиной 55 (1), 61 (2) и 59 мкм (3) получены из раствора с соотношением вода/этанол 50/50%. Пленки ЭЦ толщиной 90 (1), 52 (2) и 96 мкм (3) получены из раствора в толуоле.

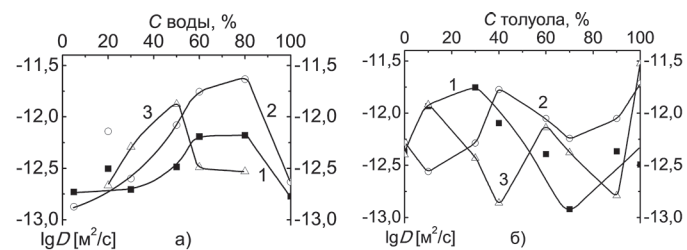


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ, отлитых из водно-этанольных растворов (а), и толуола в пленки ЭЦ, отлитых из толуольно-изопропанольных растворов (б), при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3).

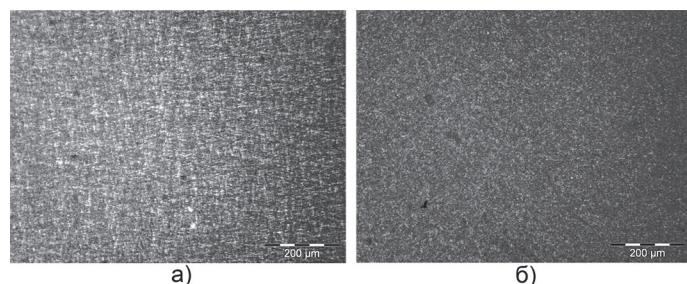


Рис. 5. Микрофотографии пленок ГПЦ, отлитых из смеси вода/этанол 80/20 при напряженности магнитного поля $H = 3,6$ (а) и 3,71 кЭ (б). Поляриды скрещены. Пленка ГПЦ, отлитая из смеси вода/этанол 80/20% при $H = 0$, изотропная.

Ориентирующее действие поверхности на жидкие кристаллы описано в работах [16]. Таким образом, ориентирующее действие магнитного поля может усиливаться ориентирующим действием подложки. Если же направление магнитного поля изменить на 90° , ориентирующее действие магнитного поля может конкурировать с ориентирующим действием подложки.

Рассмотрим зависимость коэффициента диффузии воды в пленки ГПЦ от состава растворителя в отсутствие магнитного поля

(кривая 1 на рис. 4а). При всех составах растворителя в пленках образуется анизотропная фаза, распределенная в изотропной матрице: в поляризованном свете видны светлые области на темном фоне. Однако при соотношении вода/этанол 80/20 в пленке не обнаруживаются двулучепреломляющие области, что свидетельствует об аморфности полученной пленки. Это проявляется максимумом на концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

Под действием продольного магнитного поля (кривая 2 на рис. 4а) практически все точки кривой смещаются в область больших значений коэффициента диффузии. Во всех случаях в пленках образуется анизотропная фаза. Увеличение коэффициента диффузии может быть связано с формированием значительного количества вынужденной нематической фазы, что приводит к разрыхлению структуры материала из-за переполнения аморфной матрицы ГПЦ. Например, увеличение коэффициента диффузии пластификаторов в пленках ПВХ при увеличении содержания мела наблюдалось в работе [17].

Под действием поперечного магнитного поля (кривая 3 на рис. 4а) часть точек лежит ниже кривой 1, а часть выше. Следует отметить, что при соотношении вода/этанол 50/50% на кривой 3 наблюдается экстремум, причем пленка получается изотропной. Во всех остальных случаях в пленках формируется анизотропная фаза. Вероятно, в данном случае ориентирующее действие магнитного поля и подложки не сонаправлены, что приводит к меньшему количеству анизотропной фазы и, как следствие, к уплотнению структуры пленки. Это проявляется при соотношении вода/этанол 60/40 и 80/20%. Однако если в пленке изотропной фазы формируется очень мало или же она вообще отсутствует, это может приводить к увеличению коэффициента диффузии, что наблюдается для соотношения вода/этанол 30/70 и 50/50%. Растворитель всегда сначала проникает в аморфную часть полимера [18].

Рассмотрим зависимость коэффициентов диффузии толуола в пленки ЭЦ от состава растворителя в отсутствие магнитного поля. На кривой 1 (рис. 4б) имеется максимум при соотношении толуол/изопропанол 30/70%, что очень близко к составу азеотропной смеси [19]. Вероятно, повышенная летучесть смешанного растворителя обусловила формирование достаточно рыхлой структуры пленки. Левее и правее этой точки наблюдается монотонное уменьшение коэффициента диффузии, а, следовательно, и уплотнение структуры полученных пленок, что может быть объяснено уменьшением летучести растворителя и, как следствие, уплотнением структуры пленок. Увеличение коэффициента диффузии при концентрации толуола более 70% может быть связано с большими размерами молекул толуола по сравнению с молекулами изопропанола, что может приводить к уменьшению плотности упаковки молекул ЭЦ в твердом состоянии и к разупорядочению. Здесь следует отметить, что пленка, полученная из раствора с концентрацией толуола 90%, является изотропной, в то время как все остальные пленки, полученные в отсутствие магнитного поля, имели двулучепреломляющие области, распределенные в аморфной матрице.

При наложении продольного магнитного поля (кривая 2 на рис. 4б) коэффициент диффузии возрастает при концентрации толуола в смешанном растворителе 40% и более, что связано с ростом доли анизотропной фазы в аморфной матрице ЭЦ и разрыхлением структуры пленок. При наложении поперечного магнитного поля (кривая 3 на рис. 4б), как и в случае с ГПЦ, вероятно, ориентирующее действие магнитного поля и подложки не совпадают, что приводит к меньшей доле анизотропной фазы в пленках. В результате коэффициент диффузии оказывается меньше из-за формирования более плотной структуры. Несонаправленность действия магнитного поля и подложки может привести к формированию аморфной структуры, что наблюдается для пленки, полученной при соотношении толуол/изопропанол 30/70%. Смена положения зависимостей коэффициента диффузии для пленок, полученных в магнитных полях при концентрации толуола менее 30%, может быть обусловлена меньшим количеством адсорбированного на макромолекулах ЭЦ толуола ввиду обогащения им паров растворителя. В результате это может приводить к изменению конформации макромолекул, изменению анизотропии магнитной восприимчивости и направления их ориентации относительно силовых линий магнитного поля.

Обращает на себя внимание значительное увеличение коэффициента диффузии у пленок ЭЦ, полученных из чистого толуола. Такой отклик на воздействие магнитного поля может быть обусловлен особым распределением электронной плотности макромолекул ЭЦ из-за возможности образования π [20].

Литература

1. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
2. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Термодинамика полимерных систем. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2011. 480 с.
3. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions in magnetic field // Eur. Polym. J. 2014. Vol. 59. P. 326–332.
4. Вшивков С.А., Солиман Т.С. Фазовые переходы, структура и реологические свойства систем гидроксипропилцеллюлоза-этиленгликоль и этилцеллюлоза-диметилформамид в магнитном поле и в его отсутствие // Высокомолек. соед. Сер. А. 2016. Т. 58, № 4. С. 319–325.
5. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Глиевская Г.Е., Овсянкина В.А. Влияние постоянного магнитного поля на структуру и свойства композитов на основе несовместимых полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, № 12. С. 2130–2139.
6. Вшивков С.А., Жернов И.В., Надольский А.Л., Мизёв А.С. Влияние магнитного поля на фазовые переходы растворов и расплавов гибкоцепных полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 2017. Т. 59, № 4. С. 299–306.
7. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. Фазовые переходы жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы в магнитном поле // Высокомолек. соед. Сер. А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1870–1875.
8. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. М.: Химия, 1974. 460 с.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
10. Суворова А.И., Тюкова И.С., Борисова Т.С., Плетнева Л.В. Сорбция паров воды интерполиэлектrolитными комплексами хитозана и карбоксиметилцеллюлозы, полученными из растворов // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, № 12. С. 2111–2117.
11. Арцис М.И., Чалых А.Е., Халтуринских Н.А., Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Диффузия органических растворителей в этилцеллюлозе // Высокомолек. соед. Сер. А. 1973. Т. 15, № 1. С. 63–72.
12. Meur R.B. Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field // Appl. Phys. Lett. 1968. Vol. 14, № 3. P. 208–212.
13. de Gennes P.G. Calcul de la distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique // Solid State Comm. 1968. Vol. 6, № 3. P. 163–165.
14. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных // Химия древесины. 1985. №3. С. 9–27.
15. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Жидкокристаллические фазовые переходы и реологические свойства эфиров целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 10. С. 1739–1744.
16. Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимерные системы – от прошлого к настоящему // Высокомолек. соед. Сер. А. 2014. Т. 56, № 6. С. 593–630.
17. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Беркутова Б.А., Прусский М.И. Влияние мела на свойства поливинилхлоридных пленок, содержащих различные пластификаторы // Пластические массы. 2011. № 6. С. 49–53.
18. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Изд. 4-е. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
19. Справочник химика. / [Гл. ред. Б.П. Никольский]. Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1005 с.
20. Химическая энциклопедия. / [Гл. ред. Н.С. Зефирова]. М.: Большая Российская энцикл., 1995. Т. 4. 639 с.

Синтез полимеров на основе новолаков СФ-010 и СФ-014, отвержденных диметилольным производным п-крезола

The synthesis of polymers on the basis of novolacs SF-010 and SF-014 cured by dimethylol- p-kresol

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

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow

machul@ineos.ac.ru

При отверждении новолаков СФ-010 и СФ-014 диметилольным производным п-крезола получены сшитые фенолформальдегидные полимеры. Изучены их физико-механические и термические характеристики. Найдены оптимальные условия процесса отверждения.

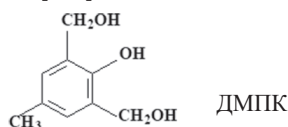
Ключевые слова: новолаки, отвердители, сшитые фенолформальдегидные полимеры, синтез, свойства

Upon curing of novolacs SF-010 and SF-014 in the presence of dimethylol-p-cresol crosslinked phenolformaldehyde polymers were obtained. Their physicochemical and thermal characteristics were studied. Optimal curing conditions were founded.

Keywords: novolacs, curing agents, crosslinked phenolformaldehyde polymers, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-14-15

Диметилольное производное п-крезола -3,5-ди(гидроксиметил)-4-метилфенол (ДМПК) известно как отвердитель фенольных новолаков [1–6].



Две метилольные группы в о-положениях по отношению к гидроксильной группе способны в процессе термообработки вступать в химическое взаимодействие с активными атомами водорода ароматических ядер новолаков с образованием сшитого полимера, как это показано на нижеприведенной схеме 1.

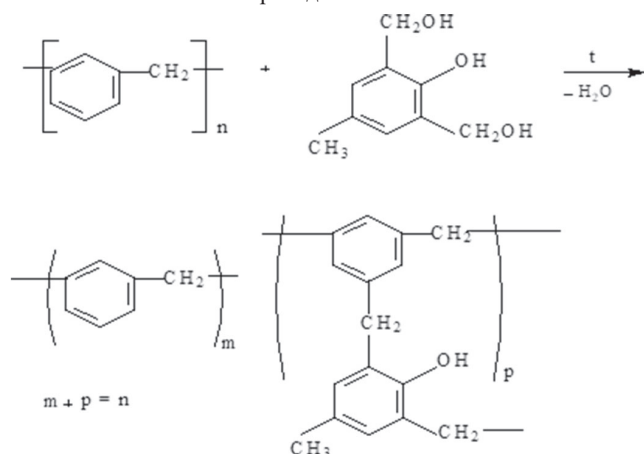


Схема 1.

При его использовании в процессе отверждения не наблюдается выделения токсичных летучих веществ, как это имеет место в случае традиционно применяемого в этом качестве уротропина. Сшивка в этом случае осуществляется через более гибкую поперечную цепочку, что положительно сказывается на прочностных показателях образующихся сшитых полимеров. Кроме того, процесс отверждения происходит плавно, что способствует более полной сшивке при отверждении.

Единственным существенным недостатком при использовании ДМПК является большой его расход (36% от массы новолака), а также высокая температура (160°C) процесса предварительного отверждения (подотверждения) новолака, которая близка к температуре последующего горячего прессования полученной массы (170–180°C), что создает определенные технологические сложности.

Задачей настоящих исследований является поиск оптимальных условий отверждения выпускаемых отечественной промышленностью фенолформальдегидных новолаков СФ-010 и СФ-014 с использованием ДМПК в качестве отвердителя с целью достижения более низких концентрационных и температурных режимов технологического процесса.

В качестве критериев оптимизации были взяты значения прочностных и термических показателей получаемых сшитых фенолформальдегидных полимеров. Параметры оптимизации варьировались в пределах: концентрация ДМПК – 25–36%, температура процесса подотверждения новолаков – 110–160°C.

В нижеприведенной таблице 1 представлены физико-механические показатели (разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$ и удельная ударная вязкость A) и показатели термостойкости (температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера T_1 и T_2), а также коксовое число полимеров, полученных при отверждении новолаков СФ-10 и СФ-014 с использованием в качестве отвердителя диметилольного производного п-крезола. В качестве показателей для сравнения взяты характеристики полимера-аналога, полученного при концентрации ДМПК 36% и температуре подотверждения 160°C, приведенных в последней строке таблицы 1.

Из данных таблицы 1 видно, что снижение температуры подотверждения со 160 до 110–140°C (сшитые полимеры 1–3) не приводит к снижению прочностных и термических показателей образующихся сшитых полимеров по сравнению с аналогом, а даже вызывает их увеличение вплоть до температуры подотверждения 110°C. Ниже этой температуры не удается получить прочные образцы сшитого полимера (полимер 4).

Аналогичное увеличение прочностных и термических характеристик сшитых полимеров имеет место при снижении концентрации ДМПК в отверждаемых композициях до 30%, и только

Таблица 1. Показатели полимеров на основе новолака СФ-010.

Сшитый полимер	Количество ДМПК, %	Температура, °С	Прочностные показатели		Содержание низкомолекулярных, %	Показатели термостойкости по данным ДТГА		
			$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²		T ₁ , °С	T ₂ , °С	Кокс, %
1	36	140	53,5	3,1	4,0	410	480	53
2	36	130	65,2	4,5	2,3	420	490	53
3	36	110	57,8	3,6	4,3	440	470	60
4	36	100	Полимер хрупкий					
5	30	160	63,6	2,4	6,3	410	480	58
6	30	130	79,0	4,2	4,9	440	500	59
7	25	160	48,3	1,5	9,3	405	490	50
Аналог	36	160	37,6	1,9	5,0	400	460	53

$\sigma_{изг}$ – разрушающее напряжение при изгибе, A – удельная ударная вязкость, T₁ и T₂ – температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера

Таблица 2. Показатели полимеров на основе новолака СФ-014.

Сшитый полимер	Количество ДГПК, %	Температура подотверждения, °С	Прочностные показатели		Содержание низкомолекулярных, %	Показатели термостойкости по данным ДТГА		
			$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²		T ₁ , °С	T ₂ , °С	Кокс, %
1	36	110	79,3	4,0	0,1	440	500	59
2	30	130	59,7	4,0	1,0	440	500	58
3	30	110	72,5	1,8	1,4	440	500	70
Аналог	36	160	59,3	3,1	1,2	420	480	55

$\sigma_{изг}$ – разрушающее напряжение при изгибе, A – удельная ударная вязкость, T₁ и T₂ – температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера.

начиная с концентрации отвердителя 25% (сшитый полимер 7) наблюдается некоторое снижение удельной ударной вязкости (1,5 кДж/м² по сравнению с 1,9 кДж/м² для аналога), коксового остатка (50% для полимера 7 по сравнению с 53% для аналога) и увеличение содержания низкомолекулярных веществ (9,3% для полимера 7 по сравнению с 5,0% для аналога), что свидетельствует о снижении полноты сшивки полимера.

Одновременное снижение температуры подотверждения до 130°C и концентрации ДМПК до 30% (полимер 6) приводит к заметному увеличению прочностных и термических показателей. Так, если для аналога разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость равны соответственно 37,6 МПа и 1,9 кДж/м², значения 10% и 20% потерь массы составляют 400 и 460°C, а коксовый остаток равен 53%, то для сшитого полимера 6 они равны соответственно 79,0 МПа, 4,2 кДж/м², 440 и 500°C и 59%.

Таким образом, оптимальными условиями процесса подотверждения новолака СФ-010 с использованием ДМПК в качестве отвердителя являются: концентрация ДМПК – 30% от количества новолака, температура процесса подотверждения – 130°C.

Аналогичное повышение прочностных и термических характеристик при указанных условиях наблюдается для полимеров, полученных при отверждении новолака марки СФ-014 (таблица 2, полимер 2).

Как видно из данных таблицы 2, при получении сшитых полимеров на основе новолака СФ-014 при концентрации ДМПК 30% допустимо снижение температуры подотверждения даже до 110°C. Так, полимер 3, полученный при этих условиях, лишь незначительно уступает аналогу по показателю удельной ударной вязкости и содержанию низкомолекулярных веществ, однако данный полимер значительно превосходит аналог по показателю разрушающего напряжения при изгибе (79,5 МПа по сравнению с 59,3 МПа для аналога) и коксовому остатку (70% по сравнению с 55% для аналога).

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия отверждения новолачей СФ-010 и СФ-014 в присутствии ДМПК в качестве отвердителя и показана возможность снижения концентрации отвердителя с 36 до 30% и температуры подотверждения новолачей с 160 до 130–110°C без снижения прочностных и термических характеристик полученных сшитых полимеров. Более того, данные показатели заметно возрастают в сравнении с показателями полимеров-аналогов, полученных при концентрации ДМПК 36% и температуре подотверждения новолачей 160°C, что обеспечивает экономию материальных и энергетических ресурсов.

Полученные результаты могут быть использованы при создании эффективных термостойких композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных олигомеров при получении сшитых полимеров использованы фенолформальдегидные новолачи СФ-010

и СФ-014 производства ООО «Метедина» (г. Орехово-Зуево, Московской обл.) с температурой размягчения 100–102°C.

Диметиловое производное п-крезола – 3,5-ди(гидроксиметил)-4-метилфенол (ДМПК) – получено по методике [7]. T_{пл} 128–129°C (по литературным данным [7] 129–130°C)

Данные элементного и функционального анализа, найдено/вычислено, %: С – 64,0/64,3; Н – 7,0/7,1, СН₂ОН-группы – 30,8/30,4, ОН-группы – 37,2/36,9.

Ниже приведена методика получения одного из сшитых полимеров.

Получение сшитого полимера 1 на основе новолака СФ-010. Расплавляют 6,5 г новолака СФ-010 при температуре 140°C, в полученный расплав добавляют 2,3 г п-ДГК (36% от количества новолачей) и нагревают при постоянном перемешивании в течение 4 мин. Реакционную массу охлаждают, измельчают в ступке, и из образовавшегося порошка методом горячего прессования при температуре 180°C получают отпрессованные образцы сшитого полимера 1, для которого определяют прочностные показатели (удельную ударную вязкость и разрушающее напряжение при изгибе) и термические характеристики по данным ДТГА (температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера и количество коксового остатка).

Аналогичным образом на основе новолачей марок СФ-010 и СФ-014 при варьировании концентраций ДМПК 25–36% и температур подотверждения 110–130°C получены сшитые полимеры, прочностные и термические показатели которых приведены в таблицах 1 и 2.

Физико-механические характеристики стандартных образцов отвержденных полимеров измеряли на приборе «Динстат» по стандартным методикам. Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч.

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

Литература

1. Сергеев В.А. и др., Высокомолек. соед. Сер.Б, 1995, Т. 37, № 6, С.1043.
2. Шитиков В.К. и др. Высокомолек. соед. Сер.Б, 2004, Т. 46, № 11, С. 1970.
3. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Пат РФ 2442797, опубл. 20.02.2012.
4. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18-21.
5. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2569310, опубл. 20.11.2015 (Бюл. № 32).
6. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Потопаева А.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И. Пласт. массы, 2016, № 3-4, С.28–31.
7. Ulmann F., Britner K., Ber. 1909, № 42, S. 2540.

Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил(C_8-C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов, методом ИК-спектроскопии

Investigation of the structure and mechanism of the reaction of synthesis of monoalkyl(C_8-C_{12}) phenolformaldehyde oligomers modified by imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines using method of IR-spectroscopy

М.Н. АМИРАСЛАНОВА, Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, Л.И. АЛИЕВА, Р.А. РУСТАМОВ,
С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Э.И. АЗИЗБЕЙЛИ, Ш.Р. АЛИЕВА, Ф.А. МАМЕДЗАДЕ, А.П. АЛИЕВА

M.N. AMIRASLANOVA, N.R. ABDULLAYEVA, L.I. ALIYEVA, R.A. RUSTAMOV,
S.F. AKHMEDBEKOVA, E.I. AZIZBEYLI, SH.R. ALIYEVA, F.A. MAMMADZADE, A.P. ALIYEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку
amenzer@mail.ru

Исследованы структуры новолачных моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов методом ИК-спектроскопии. В результате анализа ИК-спектров исходных и конечных продуктов предложен механизм реакции.

The structures of novolac monoalkyl(C_8-C_{12})phenol-formaldehyde oligomers, modified with imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines-diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were investigated by IR-spectroscopy. As a result of the analysis of the IR-spectra of the initial and final products, the reaction mechanism is proposed.

Ключевые слова: ИК-спектры, моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидные олигомеры, модификация, имидазолины, структура, механизм реакции

Keywords: IR spectra, monoalkyl(C_8-C_{12})phenolformaldehyde oligomers, modification, imidazolines, structure, reaction mechanism

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-16-19

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) являются одними из первых синтетических высокомолекулярных соединений, но исследования в направлении их синтеза, превращений и применения актуальны по сей день [1, 2]. Продукты взаимодействия фенола и его производных с формальдегидом представляют практическую ценность в качестве антиокислительных присадок к минеральным маслам и топливам, ингибиторов коррозии, стабилизаторов для полимерных материалов, поверхностно-активных веществ и т.д. [3–7]. Успешное применение ФФО во многих областях народного хозяйства, высокие эксплуатационные свойства в основном связаны с составом и структурой подобных соединений. К примеру, наличие фенольных гидроксильных и метилольных групп, а также ароматических ядер с делокализованным шестизлектронным облаком положительно влияют на адгезионные свойства на металлической поверхности, следовательно, на плёнообразующие и ингибирующие характеристики ФФО. Представляет интерес модификация олигомеров азотсодержащими соединениями для улучшения этих свойств. К последним относятся амины, амиды, триазины, аминокислоты и т.д. [8–10]. Азотсодержащие функциональные группы, обладающие высокой полярностью, усиливают эффект притяжения олигомерных макромолекул поверхностью металла, тем самым и защитные свойства.

В настоящей статье в качестве азотсодержащих модификаторов взяты имидазолины на основе дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) и полиаминов (ПА) – диэтиленetriамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Для хорошего растворения в маслах и других средах неполярного характера в качестве исходного компонента при синтезе модифицированных олигомеров использованы производные фенолов с алкильными группами C_8-C_{12} в п-положении. Синтез

имидазолинов проведён по известной методике [11] при мольном соотношении ДПНК к ДЭТА, ТЭТА и ПЭПА 1:1; 2:1; 3:1 соответственно [12–13]. При этом особое внимание уделено наличию реакционноспособных аминных групп в составе имидазолинов, которые участвуют во взаимодействии с ФФО.

ИК-спектры исходных аминов, ДПНК и имидазолинов, полученных на их основе, а также модифицированных имидазолинами олигомеров сняты на ИК-Фурье спектрометре ALPNA (фирмы BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} . Ниже приведены спектры и результаты исследований на примере моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА.

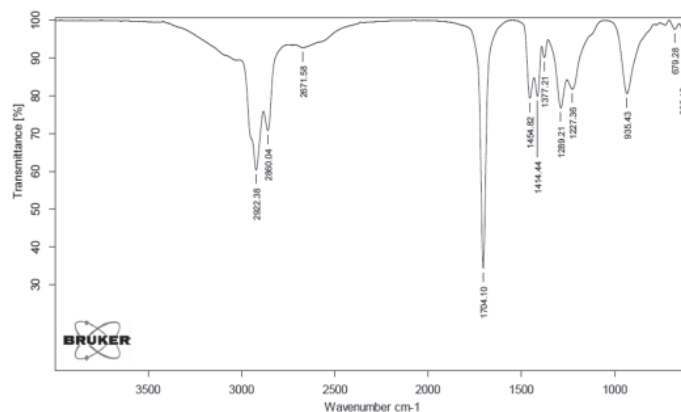


Рис. 1. ИК-спектр ДПНК.

На ИК-спектре ДПНК (рис. 1) наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные (1377, 1454 cm^{-1}) и валентные

(2860, 2922 см⁻¹) колебания С–Н связи CH₃ и CH₂ групп; деформационные (1414 см⁻¹) колебания С–Н связи CH₂ групп, находящихся по соседству с С=О группой кислоты; валентные (1227, 1289 см⁻¹) колебания С–О связи кислоты; валентные (1704 см⁻¹) колебания С=О группы кислоты; деформационные (935 см⁻¹) колебания О–Н связи кислоты; валентные (2671 см⁻¹) колебания COOH групп.

На ИК-спектре ДЭТА (рис. 2) имеются следующие полосы поглощения: деформационные (1347, 1452 см⁻¹) и валентные (2807, 2928 см⁻¹) колебания С–Н связей CH₃ и CH₂ групп; неплоские деформационные (766, 853 см⁻¹) колебания N–H связей; деформационные (1596 см⁻¹) и валентные (3277, 3353 см⁻¹) колебания N–H связей; валентные (1065 см⁻¹) колебания C–N связей.

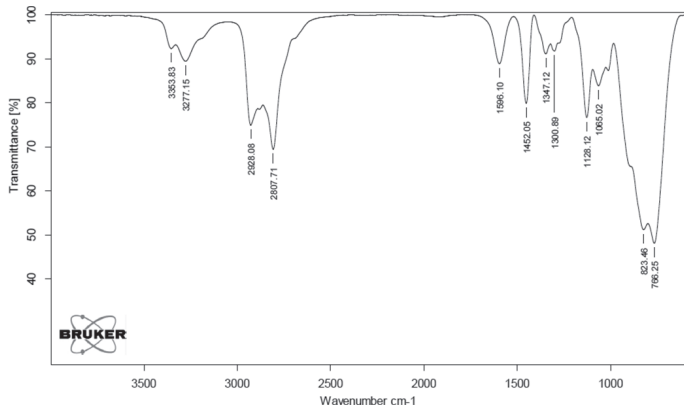


Рис. 2. ИК-спектр ДЭТА.

На ИК-спектре имидазолина на основе ДПНК и ДЭТА (рис. 3) зарегистрированы следующие полосы поглощения: маятниковые (725 см⁻¹) колебания С–Н связей CH₂ групп; деформационные (1373, 1453 см⁻¹) и валентные колебания (2858, 2922 см⁻¹) С–Н связей CH₃ и CH₂ групп; деформационные (1547 см⁻¹) и валентные (3291 см⁻¹) колебания N–H связей; неплоские деформационные (768 см⁻¹) колебания N–H связей; валентные (1144, 1266 см⁻¹) колебания C–N связей; валентные (1644 см⁻¹) колебания C=N связей; 3065 см⁻¹ - колебания N–H связей амидных групп.

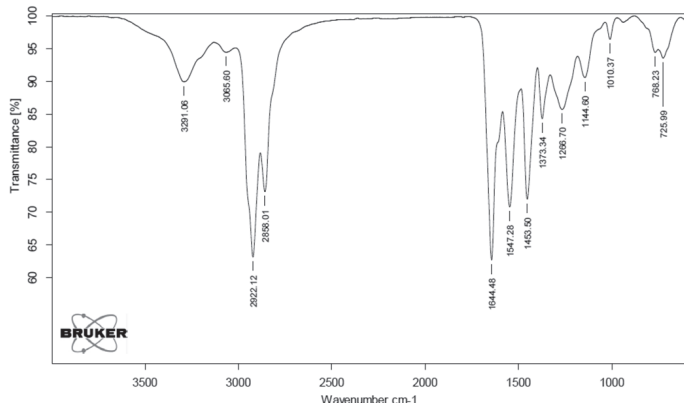


Рис. 3. ИК-спектр имидазолина на основе ДПНК и ДЭТА, полученного при их мольном соотношении 1:1.

Наконец, на ИК-спектре моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА (рис. 4) обнаружены следующие полосы поглощения: деформационные (750, 782, 828, 878, 1594 см⁻¹) колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; валентные (1002, 1013 см⁻¹) колебания С–О связей первичных спиртовых групп; 1122 см⁻¹ – колебания C–N связей; 1180, 1238 см⁻¹ – колебания C–О связей фенола; деформационные (1364, 1375, 1458 см⁻¹) и валентные (2870, 2928, 2956 см⁻¹) колебания С–Н связей CH₃ и CH₂ групп; деформационные (1511 см⁻¹) колебания N–H связей; 1611 см⁻¹ – колебания C=N связей; валентные (3309 см⁻¹) колебания О–Н связей фенола.

В результате сравнения ИК-спектров исходных компонентов и конечного продукта выявлено: 1) сигналы, соответствующие С=О группам кислоты при 1704 см⁻¹ исчезают в спектрах имидазолина и конечного продукта; 2) в спектрах имидазолина наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1644 см⁻¹, которые подтверждают формирование имидазолинового цикла. Следует отметить, что данный сигнал мог бы относиться к аминным фрагментам, но

в таком случае они должны были присутствовать в спектрах исходного ДЭТА. С другой стороны, сигнал при 1644 см⁻¹ не может указывать на присутствие амидных —C(=O)NH— фрагментов, которые обычно фиксируются при данных волновых числах, т.е. отнесение сигнала к этим группам нереально в связи с тем, что азотсодержащий модификатор синтезирован при высокой (240°C) температуре, соответствующей получению имидазолинов. Получение амидоаминов проводится при более низкой температуре 130–140°C. Ниже приведена реакция получения имидазолина.

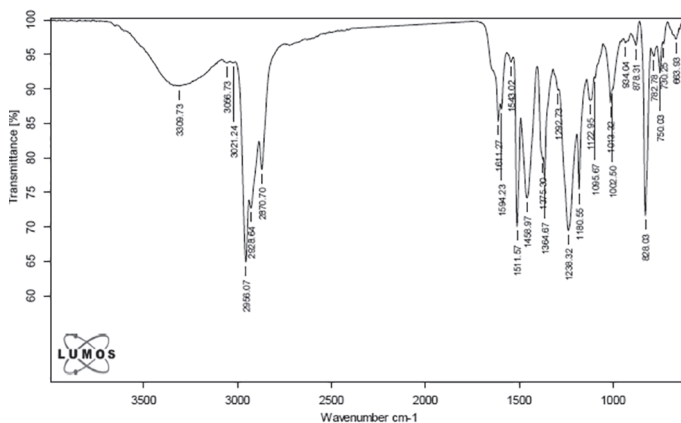
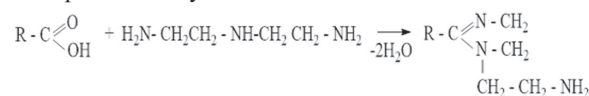


Рис. 4. ИК-спектр моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА, полученным при их мольном соотношении 1:1.

Из рис. 4 очевидно смещение полосы поглощения при 1644 см⁻¹, отнесённой к валентным колебаниям C=N связи. Также известно, что в состав моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином, полученным при мольном соотношении ДПНК и ДЭТА, равном 1:1, входят как C=N группы, так и ароматические ядра. Полосы поглощения, характерные для этих фрагментов, проявляются в области 1500–1690 см⁻¹. Возможно, наблюдение пика при 1611 см⁻¹ рядом с 1594 см⁻¹ связано со слипанием сигналов отмеченных фрагментов. Кроме того, известно, что у сопряжённых циклических систем колебания связей C=N относят к интервалу частот 1660–1480 см⁻¹ [14]. Ввиду вероятности сопряжения р-электронов π-связи между атомами углерода и азота с шестизлектронным р-облаком ароматического ядра предполагается наблюдение полос поглощения имидазолиновых фрагментов и деформационных колебаний С–Н связей фенольного ядра при очень близких значениях – 1611 см⁻¹ и 1594 см⁻¹.

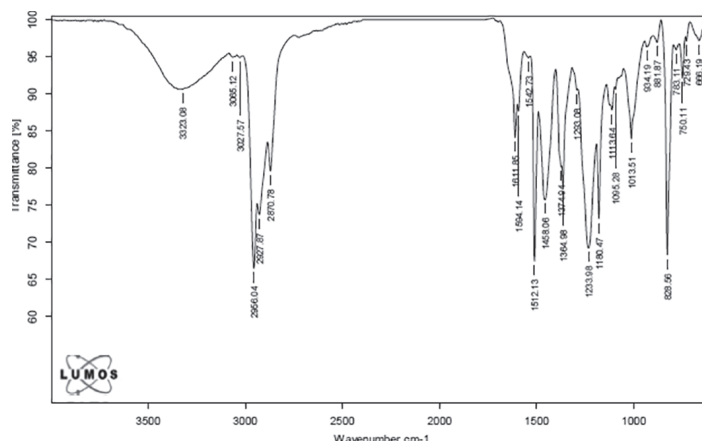


Рис 5. ИК-спектр моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

Аналогично проанализированы спектры моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированных имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при мольном соотношении 2:1 (рис. 5), а также на основе ДПНК и ПЭПА, полученным при мольном соотношении 3:1 (рис. 6).

Приведённые спектры очень сходны со спектром моноалкил(C₈–C₁₂) ФФО, синтезированным с использованием имидазолина на основе ДЭТА (рис. 4), так как полосы поглощения основ-

ных связей идентичны с небольшими смещениями. Это очевидно из сравнения ИК-спектров моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава.

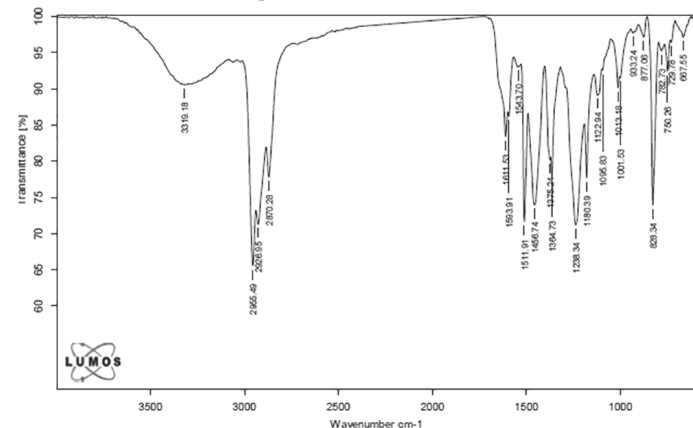


Рис. 6. ИК-спектр моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ПЭПА, полученным при их молярном соотношении 3:1.

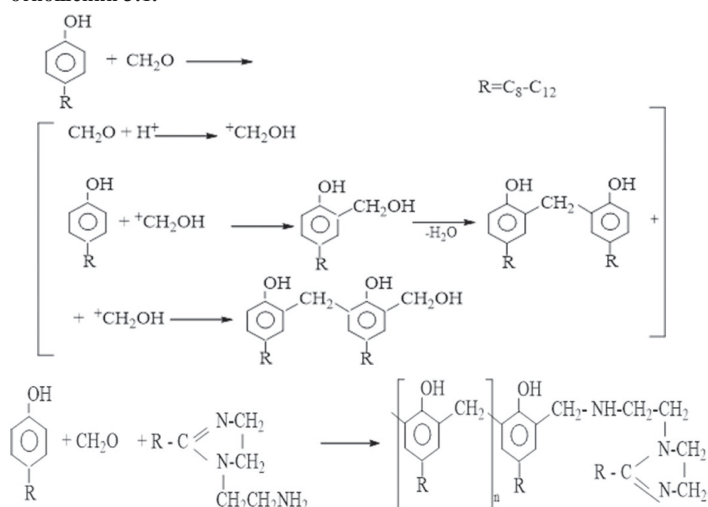


Схема 1.

На рис. 8 изображены ИК-спектры в 3d-формате.

Таким образом, все полосы поглощения, характерные для моноалкил(C_8-C_{12})ФФО и имидазолинов, обнаружены в спектрах конечного продукта. Учитывая вышеизложенное, предполагается взаимодействие метильных групп с аминными фрагментами

азотсодержащего соединения с выделением воды в процессе модификации.

Приведена предполагаемая схема реакции синтеза моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА (схема 1).

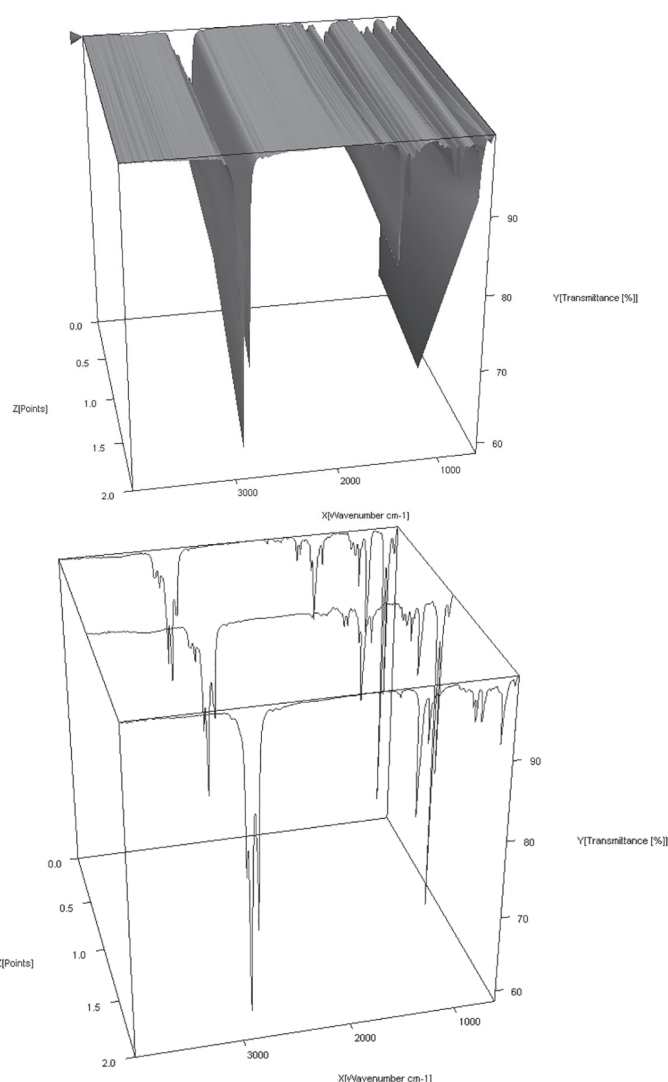


Рис. 8. 3d-изображение ИК-спектров моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава.

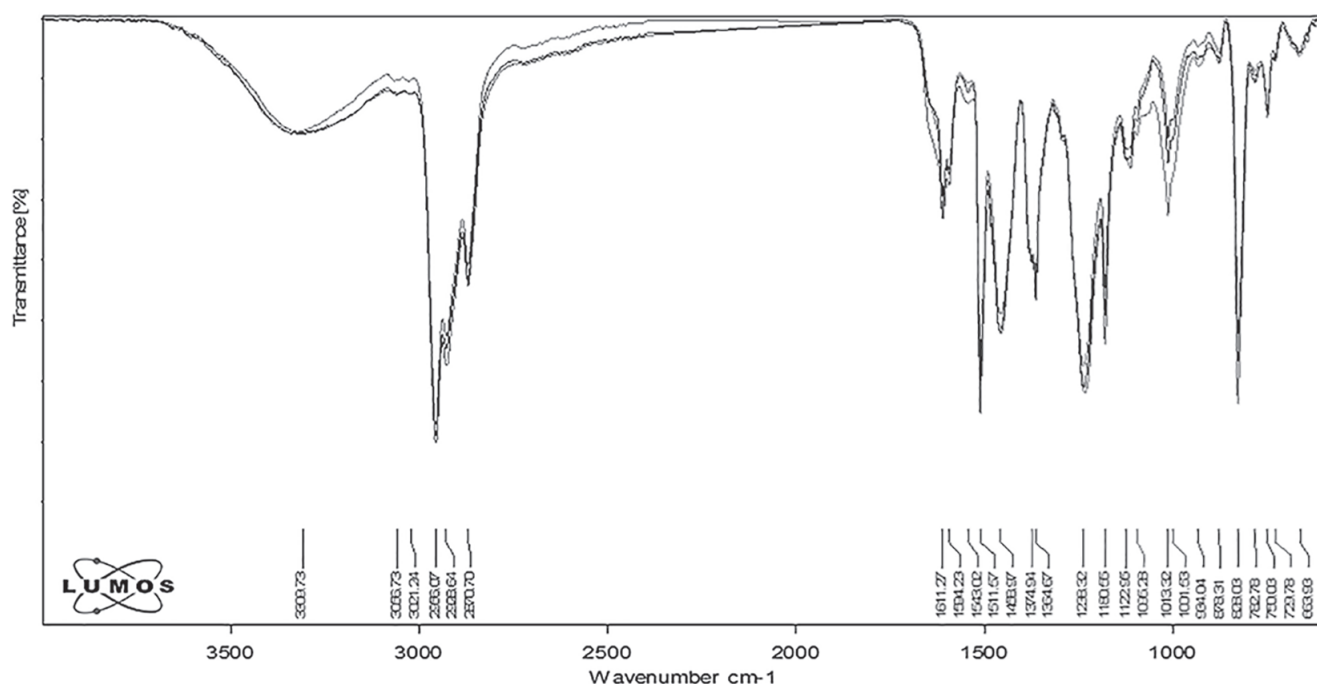


Рис. 7. ИК-спектры моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава: на основе ДПНК:ДЭТА (при моляр. соотн.=1:1), на основе ДПНК:ТЭТА (при моляр. соотн. 2:1), на основе ДПНК и ПЭПА (при моляр. соотн. = 3:1).

Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут находиться также в середине олигомерных макромолекул, к примеру, полифункциональность имидазолинов на основе ДПНК и ПЭПА позволяет рост цепи в двух и более направлениях, но механизм, предположительно, такой же.

Синтезированные олигомеры содержат макромолекулы различной молекулярной массы, с другой стороны, учитывая вероятность присутствия азотсодержащего компонента только в определённой части олигомерных макромолекул согласно ранее проведённым исследованиям [15], проведён анализ с целью определения однородности конечных продуктов. Для более детального исследования структуры модифицированных олигомеров сняты ИК-спектры образцов и 3d-изображения их поверхностей (рис. 9) на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹.

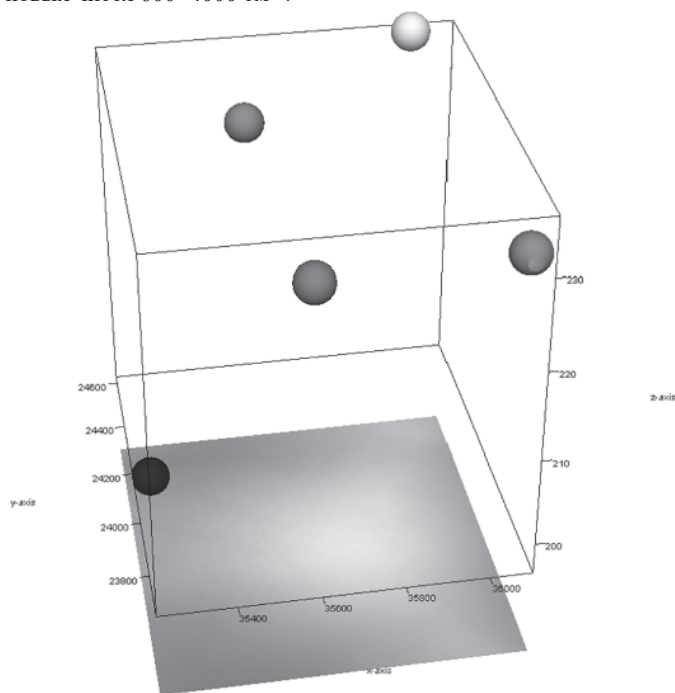


Рис. 9. 3d-изображение поверхности моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

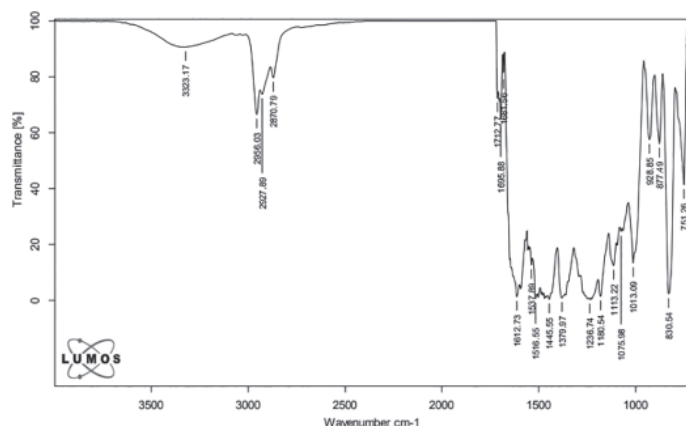


Рис. 10. ИК-спектр точки 1 моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

Анализ ИК-спектра точки 1 для моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного имидазолином, полученным на основе ДПНК и ТЭТА при их мольном соотношении 2:1 (рис. 10) показал, что в спектре присутствуют полосы при 751, 830, 877, 1612 см⁻¹, характерные для C–H связи замещенного бензольного кольца. Полосы при 1379, 1445, 2870, 2927, 2956 см⁻¹ соответствуют C–H связи CH₃ и CH₂ групп. Полосы поглощения при 1180, 1236 и 3323 см⁻¹ соответственно относятся к C–O и OH группам фенола. А также имеются полосы при 1681 см⁻¹, характерные для C=N связи ими-

дазолина. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы поглощения при 1516, 1537 см⁻¹, относящиеся к N–H связи.

Отметим, что в ИК-спектре образца имеются полосы поглощения очень слабой интенсивности при 1712 см⁻¹, которые соответственно относятся к C=O группам кислоты.

Сравнивая ИК-спектры точек 2, 3, 4 и 5 с ИК-спектром точки 1, можно заключить, что они практически идентичны. Следовательно, моноалкил (C₈–C₁₂)ФФО, модифицированный имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1, является однородным.

Аналогично были исследованы и другие модифицированные моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследованы структуры моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава в сравнении с исходными компонентами, а также предложен механизм реакций.

Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы, 2015, №3-4, с.18–23.
2. Блокина Марта. ФФС: производство расширяется. Газ. «Щекинский химик», Щекино, 2014, 2 сентября.
3. Джавадова А.А., Рамазанова Ю.Б., Нагиева Э.А. и др. Исследование защитных свойств детергентно-диспергирующих присадок алкил фенолятного типа // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 9, с. 10–16.
4. Каталог продукции. СООО «ЛЛК-нафтан», 2010, с. 20-21, 30-31.
5. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Z.J., Safarova Sh. Z. Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors // Journal of Advances in Chemistry, 2015, V.11, №7, p. 3715–3722.
6. Малзрыкова Е.В. Разработка и внедрение высокоэффективного деэмульгатора на основе оксигетилированных алкилфенол формальдегидных смол: Дис.... канд. тех. наук. Москва, 2013, 155 с.
7. Аббасов В.М., Амиров Ф.А., Мамедханова С.А. Консервационные жидкости на основе масла Т-30 и ингибиторов коррозии // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2013, №5, с. 28–29.
8. Hu X.M., Wang D.M., Cheng W.M., Zhou G. Effect of polyethylene glycol on the mechanical property, microstructure, thermal stability, and flame resistance of phenol-urea-formaldehyde foams // Journal of Materials Science, 2014, V.49, №4, p. 1556–1565.
9. Li Sheng Fang. Synthesis of benzoxazine-based phenolic resin containing furan groups // Chem. Let., 2010, V.21, №7, p. 868–871.
10. Nahid Nishat, Swati Dhyani, Sumaiya Hasnain, Manisha. Development of antimicrobial aminoacid-modified bisphenol – A formaldehyde resin and its transition-metal complexes // Polymer Bulletin, 2010, V. 64, №6, p. 523–536.
11. Кузнецов С.А., Васильева Е.В., Кольцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных имидазолиновых присадок // Вестник Чувашского Университета, 2008, № 2, с. 5–10.
12. Аббасов В.М., Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И., Мустафаев А.М. «Имидазолинами модифицирующие агенты в процессе создания консервационных жидкостей» // VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Практические аспекты нефтепромысловой химии», г. Уфа, 25–26 мая.
13. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Alieva L.I., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imidazolines // 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2nd ITWCCST), Book of Abstracts, volume II, October, 26–30, 2016, Skopje, Macedonia, p.247.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // Из-во иностранной литературы. Москва, 1963, стр. 385–386.
15. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А. и др. Исследование молекулярно-массового распределения фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов методом гель-хроматографии // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо, 2016, №9 (114), стр. 22–25.

Синтез ударопрочного полистирола: влияние молекулярных параметров бутадиенового каучука

Synthesis of high impact polystyrene: the effect of butadiene rubber molecular parameters

Е.Н. ТКАЧЕВА, О.М. ТРИФОНОВА, И.Г. АХМЕТОВ

E.N. TKACHEVA, O.M. TRIFONOVA, I.G. AKHMETOV

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск
PJSC Nizhnekamskneftekhim, City of Nizhnekamsk

AhmetovIG@nknh.ru

Изучено влияние молекулярных параметров бутадиеновых каучуков на конверсионные зависимости и вязкостные характеристики процесса прививочной сополимеризации стирола, микроструктуру и качественные показатели синтезированных образцов ударопрочного полистирола. Показано, что увеличение молекулярной массы эластомера не влияет на конверсию мономера, однако приводит к смещению инверсии фаз в область более низких степеней превращения стирола. При этом в сополимере наблюдается увеличение размера частиц каучука и повышение содержания гель-фракции. Установленные изменения микроструктуры коррелируют со свойствами ударопрочного полистирола.

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, молекулярная масса, ударопрочный полистирол, микроструктура, физико-механические свойства, стойкость к растрескиванию под воздействием окружающей среды.

The effect of butadiene rubber molecular parameters on conversion dependencies and viscosity characteristics of the process of graft copolymerization of styrene, microstructure and quality indicators of the synthesized samples of impact-resistant polystyrene was studied. It is testified that an increase in the molecular mass of the elastomer does not affect the monomer conversion, however, it leads to a phase inversion shifting to the region of lower conversion degrees of styrene. In this case, an increase in the size of rubber particles and an increase in the content of the gel fraction are observed in the copolymer. The established changes in the microstructure correlate with the properties of high-impact polystyrene.

Keywords: butadiene rubber, molecular weight, high impact polystyrene, microstructure, physical and mechanical properties, environmental stress-cracking resistance.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-20-23

Введение

Отличительной особенностью ударопрочного полистирола (УППС) являются высокие прочностные и ударные свойства, которые достигаются введением в полистирольную матрицу эластомера. Как правило, в качестве эластомера используются бутадиеновые каучуки. Марочный ассортимент производимого в РФ УППС достаточно широк, что позволяет использовать его в различных областях промышленности. Исключением является ударопрочный полистирол, обладающий стойкостью к растрескиванию под воздействием окружающей среды, химической стойкостью (ESCR). В России производство УППС ESCR, на данный момент отсутствует, несмотря на стабильный и достаточно большой внутренний объем потребления химически стойкого полистирола [1]. В связи с этим, исследования, направленные на разработку отечественной технологии получения УППС ESCR являются актуальными.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния применения бутадиеновых каучуков с различными молекулярными характеристиками и вязкостью 5,0% по массе раствора каучука в стироле (растворной вязкостью), полученных с применением литийсодержащей иницирующей системы, на параметры синтеза, степень привитой полимеризации и свойства УППС. Эта работа

является продолжением цикла исследований, посвященных созданию промышленной технологии получения УППС ESCR [2, 3].

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являлись 7 промышленных образцов бутадиенового каучука (СКД-Л), имеющих близкую микроструктуру (содержание 1,4 цис-звеньев составляло 37–38% масс, 1,4 транс-звеньев – 50–51% масс, 1,2-звеньев – 12% масс.), но отличающихся молекулярными параметрами (таблица 1).

Вязкость по Муни исследуемых образцов СКД-Л определяли в соответствии с ASTM D-1646, растворную вязкость и микроструктуру – в соответствии с ТУ 2294-140-05766801-2007. Молекулярные параметры каучуков определяли методом гель-проникающей хроматографии, на жидкостном хроматографе Waters-Alliance GPCV-2000.

Сополимеризацию бутадиенового каучука со стиролом осуществляли в массе в присутствии 0,01% масс. органической перекиси Trigonox 22-E50 (1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексан).

Изначально 18,9 г бутадиенового каучука растворяли в 251 г стирола при комнатной температуре в течение 8 часов с использованием встряхивающего устройства. 250 г приготовленного раствора каучука в стироле помещали в стеклянный реактор периодического дей-

Таблица 1. Качественные показатели образцов СКД-Л.

Наименование показателя	СКД-Л-1	СКД-Л-2	СКД-Л-3	СКД-Л-4	СКД-Л-5	СКД-Л-6	СКД-Л-7
Вязкость по Муни, (1+4) 100°C, ед. Муни	47	57	58	62	65	72	77
Динамическая вязкость (5,0 % по массе раствора каучука в стироле), мПа·с	133	168	179	210	223	247	270
Молекулярно-массовые характеристики							
$M_n \cdot 10^{-3}$	94	141	146	155	167	179	199
$M_w \cdot 10^{-3}$	272	295	306	339	357	376	408
$M_z \cdot 10^{-3}$	765	553	640	736	704	759	854
M_w/M_n	2,9	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	2,1

ствия, добавляли 10,7 г этилбензола, 0,06 г 50% раствора Trigonox 22-E50 в минеральном масле, 5,3 г минерального масла Plastic Oil 330 и 0,18 г стабилизатора Irganox 1076. Для равномерного распределения всех компонентов осуществляли предварительное перемешивание реакционной массы в течение 30 минут при комнатной температуре.

Сополимеризацию проводили в две стадии: первая – при температуре 120°C в течение 2 часов с постоянной скоростью перемешивания реакционной массы – 167 об./мин (контроль конверсии мономера осуществлялся каждый час). Далее для достижения высоких степеней превращения мономера реакционную смесь переносили в ампулы, продували азотом, запаивали и проводили вторую стадию сополимеризации при температуре 130°C в течение 5 часов.

Конверсию мономера оценивали гравиметрически без учета массы каучука. Вязкостно-температурные характеристики реакционной массы в процессе полимеризации изучали на ротационном вискозиметре Брукфильда RVDV-II+PRO с использованием шпинделя SC4-27 при скорости вращения 30 об./мин. до достижения динамической вязкости 7500 Па·с.

Определение размера частиц каучука (РЧК) осуществлялось методом, основанным на измерении интенсивности света, рассеянного разбавленным раствором пластика в метилэтилкетоне, на анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 фирмы Malvern [4, 5]. Массовую долю гель-фракции, гомополимера, индекс набухания определяли с использованием метода селективного фракционирования. В качестве растворителя-осадителя использовали метилэтилкетон [6]. Молекулярно-массовые характеристики исследуемых образцов УППС также определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Waters-Alliance GPCV-2000. Ударную вязкость по Изоду, с надрезом – по ASTM D-256, глянец под углом 60° – по ASTM D-523.

Определение химической стойкости синтезированных образцов УППС осуществлялось следующим образом: из синтезированных образцов прессованием были изготовлены пластины толщиной 4 мм (температура прессования составляла 180°C, время выдержки 5 мин, давление 3,5 МПа). Из пластины выпиливались образцы размером 30×70 мм. Далее образцы погружались на 1/4 высоты в циклопентан и выдерживались в течение 5 часов при температуре 25°C. В результате экспозиции происходила деформация части образца, погруженного в растворитель. Показатель «Стойкость к циклопентану» рассчитывался как отношение высоты недеформированной части к исходной высоте пластины.

Микроскопический анализ образцов проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа Merlin CarlZeiss при ускоряющем напряжении 30 кВ и разрешением 0,8 нм. При подготовке срезов исследуемых образцов использовали микротом LKB III. Далее срезы выдерживали в 1%-ном растворе оксида осмия в фосфатном буфере для избирательного окрашивания макромолекул, содержащих двойные углерод-углеродные связи. Изображения микроснимков обрабатывали в формате TIF с помощью специальной программы по работе с изображениями.

Результаты и их обсуждение

Свойства ударопрочного полистирола, а также параметры процесса прививочной сополимеризации стирола во многом зависят от свойств применяемого эластомера. Одним из основных параметров последнего, оказывающих влияние на морфологию УППС, является молекулярная масса (ММ) каучука. В работе [7] изучено влияние молекулярных масс и молекулярно-массового распределения (ММР) бутадиеновых каучуков на ударопрочность полистиролов и сделан вывод, что использование каучука с большей молекулярной массой позволяет получить сополимеры с повышенной ударной вязкостью. Также установлено [8], что высоковязкий полибутадиен вызывает образование частиц большего размера, обуславливающих увеличение химической стойкости УППС.

Промышленные синтетические бутадиеновые каучуки обычно характеризуются значениями вязкости по Муни, которая определяется как деформация образца от погружения в него вращающегося ротора [9] и молекулярными параметрами, определяемыми методом ГПХ. В случае использования полибутадиенов для производства ударопрочного полистирола вводится дополнительный показатель – растворная вязкость каучука (вязкость 5% раствора каучука в стироле). При этом для производителей полистиролов растворная вязкость является более важной, так как определяет вязкость реакционной массы и таким образом влияет на размер и распределение частиц каучука в матрице полистирола [10].

В настоящей работе оценивалось влияние бутадиеновых каучуков с различными молекулярной массой и, соответственно, разной растворной вязкостью на конверсионные зависимости, вязкостные характеристики процесса синтеза ударопрочного полистирола, качественные показатели синтезированного полимера, в том числе показатели «Ударная вязкость по Изоду, с надрезом», «Глянец под углом 60°» и «Стойкость к циклопентану». Следует отметить, что образцы полибутадиена имели преимущественно линейную

Таблица 2. Результаты исследований процесса полимеризации.

Наименование образца	Наименование применяемого каучука	Конверсия мономера на первой стадии синтеза, % масс		Конверсия мономера после второй стадии синтеза, % масс.	Время изменения вязкости реакционной массы в процессе синтеза на ротационном вискозиметре, мин						Время инверсии фаз, мин
		60 мин	120 мин		2000 мПа·с	3000 мПа·с	4000 мПа·с	5000 мПа·с	6000 мПа·с	7500 мПа·с	
УППС-1	СКД-L-1	19,0	35,0	79,0	117	131	146	156	163	172	120
УППС-2	СКД-L-2	22,0	37,7	79,3	70	83	95	105	114	127	70
УППС-3	СКД-L-3	23,5	39,6	81,4	61	74	86	95	103	116	60
УППС-4	СКД-L-4	22,5	41,0	82,0	57	77	88	95	105	117	55
УППС-5	СКД-L-5	19,8	36,3	82,4	55	72	87	96	103	115	55
УППС-6	СКД-L-6	20,3	35,1	85,5	57	76	86	97	103	115	53
УППС-7	СКД-L-7	21,1	42,2	82,7	55	72	82	90	99	109	50

Таблица 3. Параметры каучуковой фазы и качественные показатели УППС.

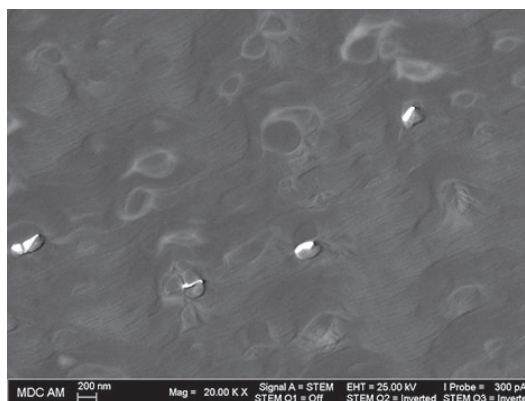
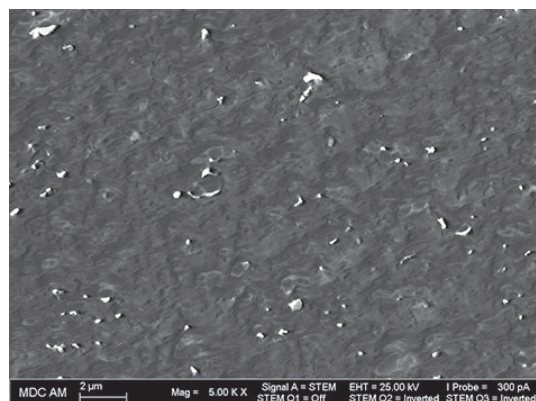
Наименование образца	Наименование каучука	Размер частиц каучука, мкм	Содержание гель-фракции, % масс	Индекс набухания гель-фракции, %	Молекулярно-массовые характеристики полистирольной матрицы				Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	Глянец под углом 60°, ед.	Стойкость к циклопентану, %
					$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n			
УППС-1	СКД-L-1	3,3	8,3	8,7	179	336	549	1,88	58	88	18
УППС-2	СКД-L-2	4,7	9,5	10,6	189	361	580	1,91	164	85	20
УППС-3	СКД-L-3	5,1	9,3	9,9	169	351	518	2,08	171	84	23
УППС-4	СКД-L-4	6,8	9,5	8,8	189	342	577	1,81	189	83	23
УППС-5	СКД-L-5	7,0	10,3	9,1	167	321	509	1,92	231	81	35
УППС-6	СКД-L-6	7,4	10,5	8,1	168	354	506	2,11	330	80	50
УППС-7	СКД-L-7	9,2	10,4	7,8	186	368	575	1,97	322	78	50

структуру, поэтому для них было характерно монотонное увеличение растворной вязкости при повышении молекулярной массы каучука.

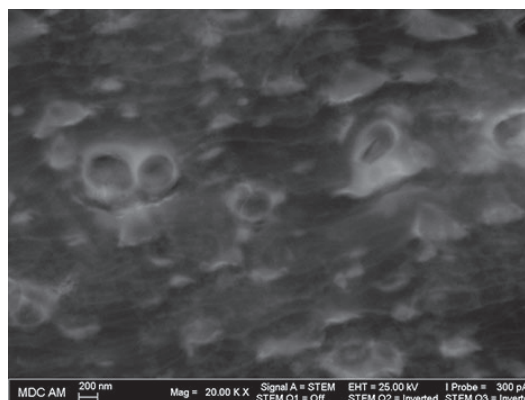
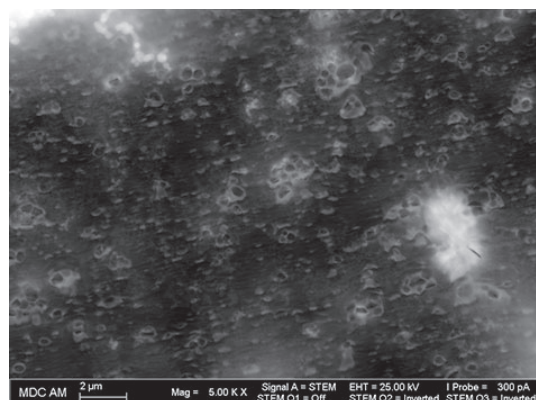
Результаты изучения процесса прививочной сополимеризации показали, что растворная вязкость каучука в исследуемом диапазоне заметного влияния на конверсию мономера не оказывает. Так, конверсия стирола находилась в интервале 35–42 и 79–86% после первой и второй стадий синтеза соответственно. В то же время анализ изменения вязкости реакционной массы от времени полимеризации выявил закономерную тенденцию к ее повышению с увеличением растворной вязкости применяемого каучука (таблица 2). При этом наиболее заметное изменение зафиксировано при «переходе» от СКД-L-1 к СКД-L-2, далее, несмотря на сохранение тенденции,

влияние молекулярной массы каучука на вязкость системы менее выражено. В то же время, независимо от характеристик эластомера, инверсия фаз, наблюдаемая как колебание вязкости реакционной массы, определяемой ротационным вискозиметром, находилась в достаточно узком диапазоне, соответствующем ~2000 мПа·с. Это в совокупности с данными конверсии стирола свидетельствует, что инверсия фаз для низковязких каучуков протекает при более высоких степенях превращения мономера и наоборот.

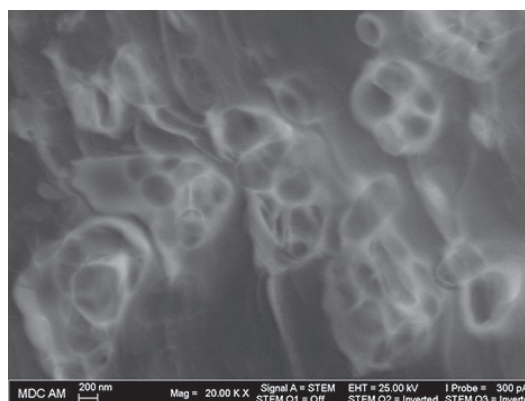
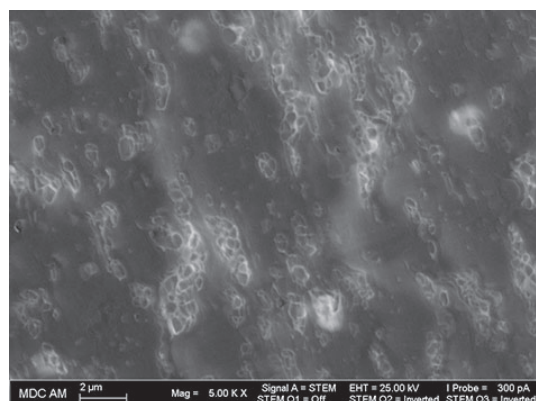
Известно, что свойства УППС определяются характеристиками каучуковой фазы и полистирольной матрицы, а именно: размером каучуковых частиц, эффективностью прививки, оцениваемой по содержанию гель-фракции, индексом набухания гель-фракции и молекулярными параметрами матрицы [11]. В связи с этим, на



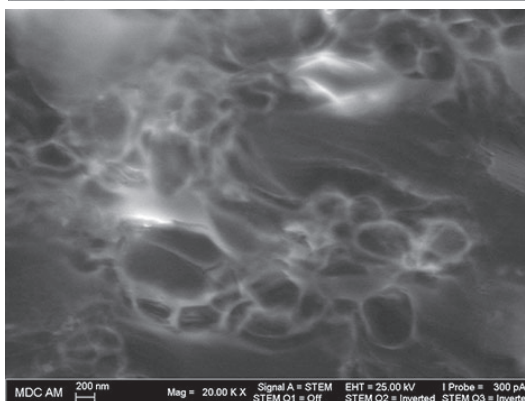
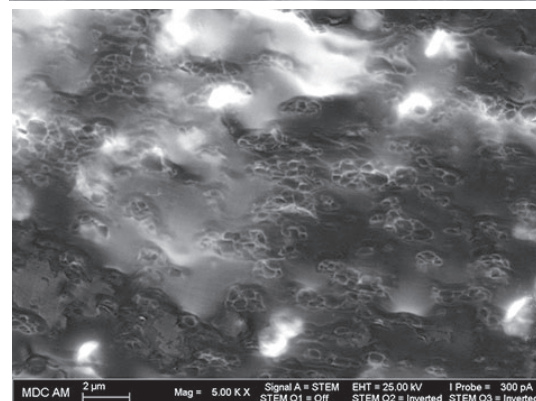
УППС-1



УППС-3



УППС-5



УППС-7

Рис. 1. Микроснимки образцов УППС.

следующем этапе исследований нами были определены микро- и макро-свойства синтезированных образцов ударопрочного полистирола и проведена оценка влияния характеристик каучука на показатели качества УППС (таблица 3).

Согласно полученным результатам, видно, что увеличение растворной вязкости применяемого эластомера приводит к увеличению РЧК, что согласуется с данными литературы [12, 13]. Зависимость содержания гель-фракции в УППС от характеристик каучука выражена менее ярко. Так, при практически двукратном изменении параметров СКД-Л (молекулярная масса, растворная вязкость) содержание гель-фракции повышается с 8,3 до 10,5% масс., что также соответствует литературным данным [14]. Анализ индекса набухания гель-фракции, характеризующего «сшивку» макромолекул полибутадиена и определяемого микроструктурой эластомера, свидетельствует об отсутствии влияния молекулярной массы каучука на данный показатель. Независимо от вязкости СКД-Л значения индекса набухания находились в диапазоне 7,8–10,6 %.

Изучение зависимости молекулярных параметров полистирольной матрицы от растворной вязкости применяемого каучука каких-либо закономерностей не выявило. Все анализируемые образцы УППС характеризуются сопоставимыми значениями ММ и узким молекулярно-массовым распределением. Это наблюдение явилось неожиданным, так как в литературе описано определенное увеличение молекулярной массы полистирольной матрицы с повышением молекулярной массы полибутадиена [11]. По нашему мнению, молекулярные параметры эластомера, в первую очередь, оказывают влияние на характеристики гель-фракции, практически не воздействуя на параметры полистирольной матрицы.

Как уже было отмечено, физико-механические свойства УППС определяются его микроструктурой (РЧК, содержание гель-фракции, индекс набухания гель-фракции и ММР полистирольной матрицы). В настоящем исследовании изменения индекса набухания гель-фракции и молекулярных параметров матрицы не выявлено. Поэтому основное влияние на изменение физико-механических свойств УППС оказало РЧК и содержание гель-фракции. Так, увеличение размера частиц каучука с 3,3 до 9,2 мкм привело к существенному, с 58 до 330 Дж/м, повышению показателя «Ударная вязкость по Изоду, с надрезом». Повышение содержания гель-фракции также коррелирует с увеличением ударной вязкости. Максимальной ударопрочностью характеризуется образец с РЧК 7,4 мкм и содержанием гель-фракции 10,5% масс. При этом показатель «Глянец под углом 60°» монотонно уменьшается с увеличением РЧК.

Анализ химической стойкости образцов УППС выявил тенденцию увеличения последней с повышением растворной вязкости применяемого полибутадиена и соответствующим изменением микроструктуры УППС. Признаками химически стойкого полистирола обладают образцы полистирола, синтезированные на основе СКД-Л с динамической вязкостью 247 и 270 мПа·с. К масло-жиростойким можно отнести образец УППС-5.

На рис. 1 представлены микроснимки синтезированных образцов УППС-1, УППС-3, УППС-5 и УППС-7, полученные просвечивающей электронной микроскопией. Изучение микроснимков показало, что каучуковые частицы всех образцов имеют тип морфологии «салиями». Количество окклюзий для исследуемых полистиролов различно, но прослеживается тенденция увеличения окклюзий и размера каучуковых частиц при повышении растворной вязкости используемого СКД-Л. Так, для УППС-1 характерно минимальное количество окклюзий первого (присутствие полистирола внутри каучуковой частицы) и второго (привитый к каучуковой частице полистирол на границе раздела фаз) порядков, что коррелирует с параметрами микроструктуры и свойствами полистирола. Для образца УППС-3 характерно увеличение окклюзий первого порядка, но отмечено присутствие непривитого каучука. Максимальное количество окклюзий, указывающее на высокую степень прививки, имеют лабораторные образцы УППС-5 и УППС-7, полученные с применением СКД-Л с растворной вязкостью 247 и 270 мПа·с. Это согласуется с данными по РЧК и содержанию гель-фракции, повышенный уровень указанных показателей сопровождается увеличением ударных свойств, химической стойкости материала и снижением глянца.

Выводы

Применение СКД-Л с различной молекулярной массой и, соответственно, растворной вязкостью, в процессе прививочной сополимеризации стирола на конверсию мономера влияния не оказывает, но определяет вязкость реакционной массы. При этом инверсия фаз для низковязких каучуков протекает при более высоких степенях превращения мономера и наоборот. Повышение молекулярной массы эластомера приводит к увеличению РЧК и содержанию гель-фракции в УППС, что сопровождается улучшением ударных свойств и снижением глянца материала. Признаками химически стойкого полистирола обладают образцы, синтезированные на основе СКД-Л с динамической вязкостью 247 и 270 мПа·с. Для них, согласно результатам микроскопического анализа, характерно максимальное количество окклюзий первого и второго порядка.

Авторы работы выражают благодарность специалистам Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим» за помощь в проведении исследований, а также сотрудникам Казанского Федерального университета за предоставленные микрофотографии исследуемых образцов.

Литература

1. Полистирол в России – 2018. Ежегодный обзор. URL: <http://www.mrcplast.ru/>
2. Ткачева, Е.Н. Химически стойкий ударопрочный полистирол, предпосылки создания производства в РФ / Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. // Пластические массы. – 2018. – № 5–6. – С.61–64.
3. Ткачева, Е.Н. Изучение свойств, состава и структуры полистиролов, стойких к растрескиванию под воздействием окружающей среды / Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. // Пластические массы. – 2019. – № 1–2. – С.9–12.
4. Pat.3243481 US, Int/ Cl.7 C08F2/02. Process for making graft copolymers of vinyl aromatic compounds and stereospecific rubbers / Norman R. Ruffing, Bernie A. Kozakiewicz [et al.]; Dow Chemical Company. - № 164,728 08.01.1962; date of patent 29.03.1966.- 20 p.
5. Seong, J. LEE. The evolution of the size distribution of rubber particles over time during the mass polymerization of high-impact polystyrene / Journal of Chemical Engineering of Japan. – 2004. – Vol. 37. № 2. P. 217–223.
6. The influence of small rubber particles on the resistance to cracking of impact polystyrene under the action of stresses in aggressive environments. URL: <http://www.wileyonlinelibrary.com/>
7. Рязанцев, В.И. Блок-сополимеры стирола с каучуками / Рязанцев В.И., Минскер К.С., Дановская Е.Е. // Пластические массы. – 1976. – № 7. – С.64–65.
8. Echte, A. Teilchenbildung bei der Herstellung von kautschukmodifiziertem Polystyrol / Die Angewandte Makromolekulare Chemie 58/59.-1977.- Nr. 846. P. 175 - 198.
9. ASTM D 1646-17. Стандартные методы испытания каучуков – определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик поддувки с использованием вискозиметра Муни, 2005. – 39 с.
10. Коротнева, Л.А. Каучуки, применяемые в производстве ударопрочных сополимеров стирола / НИИТЭХИМ. – М., 1979. – 23 с.
11. Егорова, Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков / Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. – СПб.: Химиздат, 2005. – 300 с.
12. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б.Бакнелл; пер. с англ. под ред. Лишанского И.С. – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
13. Пат. 2222554 Российская федерация, МПК⁷ C08L 25/06. Флонстойкая композиция модифицированного каучуком полистирола / Ковано Кодзи, Мацуба Кенитиро; заявитель и патентообладатель Toyo Engineering Corporation. – № 20011286501/04; заявл. 23.10.2001; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 3. – 12 с.
14. Баллова, Г.Д. Влияние показателей бутадиенового каучука на прививочную сополимеризацию стирола / Баллова Г.Д. Вылегжанина К.А. Егорова Е.И. и др. // Пластические массы. – 1972. – № 7. – С.52–54.

Синтез антрахинонсодержащих структурноокрашенных эпоксидных смол

Synthesis of aminoanthraquinone-containing structured-painted epoxy resins

Д.М. МОГНОНОВ, О.Ж. АЮРОВА, О.В. ИЛЬИНА

D.M. MOGNONOV, O.ZH. AYUROVA, O.V. IL'INA

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Russian Federation

chem88@mail.ru

Реакцией N-алкилирования 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином получен глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА), который использовали при синтезе структурноокрашенной эпоксидной смолы путем совместной поликонденсации с дифенилолпропаном и эпихлоргидрином. Структурноокрашенная эпоксидная смола представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой 400–1000, окрашенную в оранжевый цвет и растворимую в органических растворителях. Установлено оптимальное количество ГЭАА (от 0,1 до 0,5% мас.), обеспечивающее высокую интенсивность цвета (молярный коэффициент экстинкции $0,16\text{--}1,38 \cdot 10^4$).

Ключевые слова: 1-аминоантрахинон, глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона, структурноокрашенная эпоксидная смола, спектры поглощения, молярный коэффициент экстинкции

The 1-aminoanthraquinone glycidyl ester (GEAA) obtained by reaction of N-alkylation of 1-aminoanthraquinone with epichlorohydrin was used in the synthesis of a structurally colored epoxy resin by co-polycondensation with diphenylolpropane and epichlorohydrin. Structurally colored epoxy resin is a viscous liquid with a molecular weight of 400–1000, colored orange and soluble in organic solvents. The optimal amount of GEAA (from 0.1 to 0.5% wt.) is established, which provides high color intensity (molar extinction coefficient $0.16\text{--}1.38 \cdot 10^4$).

Keywords: 1-aminoanthraquinone, 1-aminoanthraquinone glycidyl ether, structured epoxy resin, absorption spectra, molar extinction coefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-24-26

Стеклопластики на основе эпоксидных и эпоксифенольных связующих зарекомендовали себя как практичные и надежные конструкционные материалы. Так как стеклопластики очень часто используются при декоративной отделке зданий и сооружений, возрастают требования к их внешнему виду, в частности, к окраске. Поэтому очень важной является задача повышения светостойкости окраски и светопогодоустойчивости окрашенного полимерного связующего.

Методы окрашивания высокомолекулярных соединений можно разделить на три основные группы:

- окрашивание в массу;
- модификация неокрашенных полимеров красителями или пигментами, содержащими реакционноспособные функциональные группы;
- получение структурноокрашенных (или самоокрашенных) высокомолекулярных соединений в процессе их синтеза.

Высокомолекулярные соединения, окрашенные в массу, в том числе и эпоксидные смолы, в большинстве своем имеют удовлетворительные физико-механические показатели, однако светостойкость и светопогодоустойчивость их очень низкие (обычно не выше 5 баллов по 8-балльной шкале). Под действием света хромовые группы большинства органических красителей подвергаются необратимым изменениям, в результате чего полимерные связующие либо совсем теряют окраску, либо она очень сильно изменяется. Кроме того, будучи не связанным с макромолекулами химическими связями, краситель постепенно выпотевает на поверхность изделий, и для высокомолекулярных соединений, окрашенных в массу, характерна высокая степень меления, что неблагоприятно сказывается на эксплуатационных показателях и внешнем виде изделий.

Гораздо лучшие показатели светостойкости, светопогодоустойчивости, миграционной устойчивости характерны для структурноокрашенных полимеров, в которых краситель химически связан с макромолекулой. Известны работы А.Н. Быкова, С.С. Фролова [1] по получению цветных эпоксидных смол путем отверждения

промышленных эпоксидных смол (ЭД-6, Э-40) цветными аминами (хризоидин, сафранин, индолин, фуксин и др.) Однако наряду с положительными качествами полученные окрашенные смолы имеют ряд существенных недостатков: большой расход амина, значительное сокращение жизнеспособности окрашенной эпоксидной смолы, полученные окрашенные эпоксидные смолы представляют твердые нерастворимые продукты, что ограничивает их переработку и применение.

Гораздо более перспективным является процесс получения структурноокрашенных эпоксидных смол с использованием в качестве сомономеров различных красителей. Известен способ получения эпоксидных смол с применением азокрасителей на стадии поликонденсации [2], при этом 4,4'-диоксиазобензол применяется взамен и/или в смеси с дифенилолпропаном. Однако в этом случае наряду с окрашиванием могут происходить и процессы преждевременной сшивки или отверждения структурноокрашенных эпоксидных смол, что затруднит их дальнейшую переработку и применение.

В связи с этим вопрос синтеза структурноокрашенных эпоксидных смол, удобных для их практического применения и лишенных вышеперечисленных недостатков, остается открытым.

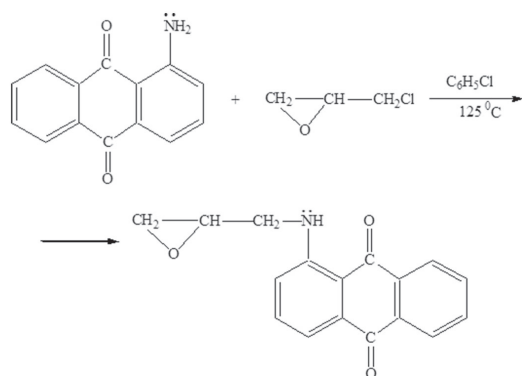
Для этой цели в настоящей работе исследована возможность синтеза структурноокрашенных эпоксидных смол с использованием в качестве сомономер-красителя синтезированного нами глицидилового эфира 1-аминоантрахинона (ГЭАА).

Экспериментальная часть

1-аминоантрахинон очищали перекристаллизацией из анилина [3], $T_{пл} = 251\text{--}252^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{пл} = 253^\circ\text{C}$ [4, 5].

Дифенилолпропан (бисфенол А). $T_{пл} = 155\text{--}156^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{пл} = 156\text{--}157^\circ\text{C}$ [6].

Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА) получен обработкой 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином при 125°C в среде инертного растворителя (хлорбензол) в соответствии со схемой:



Выбор хлорбензола объясняется тем, что указанный растворитель, в отличие от кислот и щелочей, не оказывает каталитического действия на эпоксидную группу. Для доказательства строения полученного ГЭАА выполнен встречный синтез путем N-алкилирования 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином в CH_3COOH . Полученный продукт, содержащий хлоргидринную группу, подвергали щелочной обработке для замыкания эпоксидного кольца. Оба продукта оказались идентичными и не давали депрессии при определении температуры плавления ($248\text{--}250^\circ\text{C}$). Молекулярная масса ГЭАА 273,0 (криоскопия), вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ 279,0. ГЭАА содержит хромофорную цепь сопряжения и аукохромную группу $-\text{NHR}$ с НЭП, что обеспечивает его глубокую и интенсивную окраску красно-оранжевого цвета, с длиной волны максимальной интенсивности поглощения $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм и молярным коэффициентом экстинкции $\epsilon = 0,11 \cdot 10^4$.

Строение полученного ГЭАА подтверждено данными элементного анализа для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено, %: С – 73,11; Н – 4,69; N – 5,02. Найдено, %: С – 73,01; Н – 4,60; N – 5,19. В ИК-спектре наблюдается поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для хинонов, поглощение в области 1250 см^{-1} характеризует симметричное валентное колебание эпоксидного кольца. Поглощение в области 3450, 1360–1250 характерны для $\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$. В области 2950–2850 см^{-1} наблюдаются валентные колебания метиленовых групп.

Эпихлоргидрин, $T_{\text{к}} = 115\text{--}116^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{\text{к}} = 116,11^\circ\text{C}$ [7].

Синтез структурноокрашенной эпоксидной смолы. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 0,24 моль 15%-ного раствора едкого натра, нагревают до 30°C и после добавления 0,19 моль дифенилолпропана смесь нагревают до 50°C . Далее включают мешалку и смесь размешивают, после чего вводят $7,2 \cdot 10^{-5}$ моль ГЭАА. Затем постепенно добавляют 0,45 моль эпихлоргидрина, следя за тем, чтобы температура не превышала 40°C . После введения всего количества эпихлоргидрина массу размешивают 30–40 мин, нагревают содержимое колбы до $60\text{--}65^\circ\text{C}$ и при этой температуре выдерживают 1 ч. Далее вносят 0,08 моль 15%-ного раствора едкого натра и повышают температуру до $70\text{--}75^\circ\text{C}$.

По истечении 1 ч в колбу вводят еще 0,05 моль 15%-ного раствора едкого натра и продолжают процесс поликонденсации еще 45 мин. В полученный олигомер добавляют 200 мл воды, нагретой до $60\text{--}70^\circ\text{C}$, массу размешивают 15–20 мин, затем выключают мешалку и дают смеси отстояться. После расслоения смеси на два слоя водный слой сливают, а олигомер растворяют в 200 мл толуола. Полученную массу переносят в делительную воронку, после расслоения водный слой сливают, а смоляной слой переносят в установку для перегонки под вакуумом и отгоняют водно-толуольную смесь при остаточном давлении 10–15 мм рт.ст.

Выход смолы почти количественный. Содержание эпоксидных групп в пределах 12,0–22,0%.

Температуру плавления определяли на приборе Electrothermal 910 (UK).

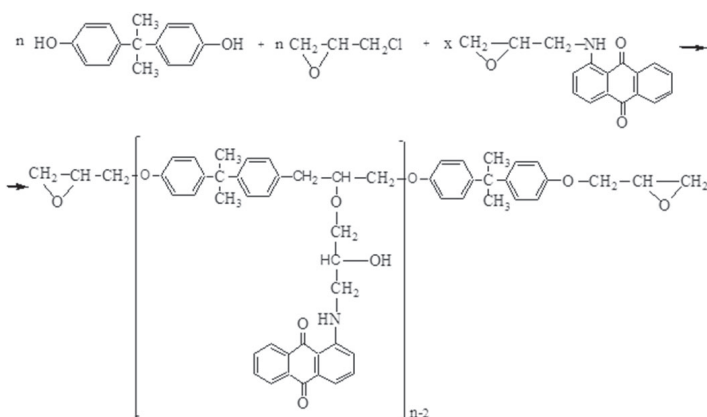
ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ на приставке НПВО (кристалл ZnSe).

УФ-спектры структурноокрашенных эпоксидных смол снимали на спектрофотометре Agilent 8453 UV-VIS. Растворитель – N,N'-диметилформамид. Толщина кюветы 10 мм. Концентрация смолы в пределах 0,007–0,013 моль/л.

Определение полноты связывания красителя. Полноту связывания красителя контролировали с помощью бумажной хроматографии, использовали бумагу марки М, предварительно пропитанную 10%-ным спиртовым раствором α -Br-нафталина. В качестве подвижной фазы использовали систему пиридин-вода 1:2. Пробу структурноокрашенной смолы растворяли в N,N'-диметилформамиде. Оценку полноты связывания красителя со смолой производили визуально по отсутствию следов красителя в пробе структурноокрашенной смолы.

Результаты и обсуждение

Структурноокрашенную эпоксидную смолу получали совместной поликонденсацией дифенилолпропана, эпихлоргидрина с использованием ГЭАА в качестве сомономера-красителя, имеющего одну функциональную группу, в щелочной среде в соответствии со схемой:



Входящий в состав смолы ГЭАА обеспечивает глубокую интенсивную окраску от оранжевого до красного цвета. Структурноокрашенная эпоксидная смола представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой от 400 до 1000, растворимую на холоду в бензоле, ксилоле, толуоле, диоксане, пиридине и апротонных растворителях амидного типа. Полная растворимость смолы в бензоле свидетельствует об образовании сополимера, т.к. ГЭАА в бензоле не растворяется.

ИК-спектры структурноокрашенной эпоксидной смолы подтверждают наличие в сополимере валентных и деформационных колебаний вторичной аминогруппы при $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ и $730\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Наблюдается интенсивное поглощение при 1250 см^{-1} , характерное для эпоксидного кольца, также валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ хинона при 1670 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания CH ароматических ядер с 1,2- и 1,2,3-замещением наблюдаются при 750 и 810 см^{-1} .

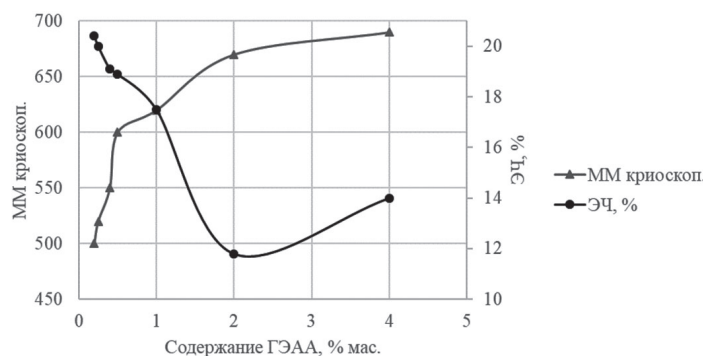


Рис. 1. Зависимость эпоксидного числа и молекулярной массы смолы от содержания ГЭАА.

Чтобы установить минимальное количество ГЭАА, способного обеспечить достаточную интенсивность окраски, были получены структурноокрашенные эпоксидные смолы, содержащие от 0,1 до 5,0% ГЭАА от массы загружаемых компонентов. Из данных рисунка 1 видно, что с увеличением содержания ГЭАА наблюдается повышение молекулярной массы смолы и соответствующее уменьшение эпоксидных групп. Однако при достижении концентрации ГЭАА 3,5–4,0% мас. наблюдается незначительное повышение содержания эпоксидных групп. Так, согласно данным хроматографического анализа, после введения в реакцию смесь 4% мас.

сомономер-красителя появляются следы свободного, несвязанного с олигомером ГЭАА. Затруднения, связанные с введением в эпоксидную смолу сомономер-красителя больше 3–4% мас., вероятно, обусловлены более низкой реакционной способностью глицидилового эфира производных антрахинона в сравнении с дифенилопропаном и эпихлоргидрином. Экспериментальные данные свидетельствуют, что уже при 0,1–0,5% масс. ГЭАА возможно достичь глубокой интенсивной окраски.

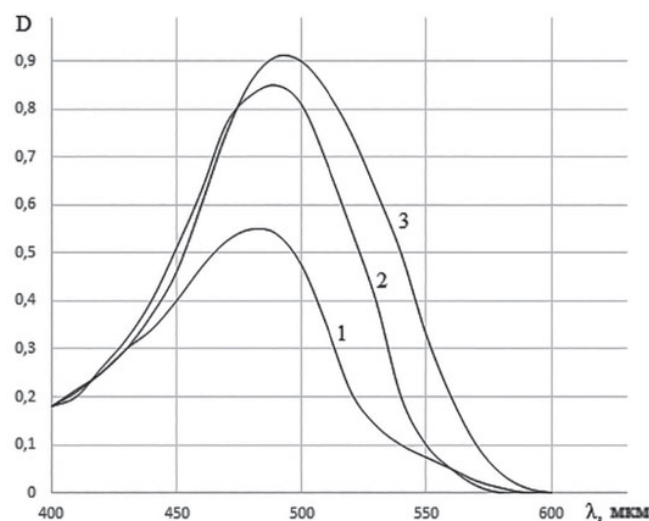


Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области: 1 – 1-аминоантрахинона, $\lambda_{\text{макс}} = 475$ мкм; 2 – глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона, $\lambda_{\text{макс}} = 480$ мкм; 3 – структурноокрашенная эпоксидная смола, $\lambda_{\text{макс}} = 490$ мкм.

При сравнении спектров поглощения в видимой области (рис. 2) 1-аминоантрахинона, глицидилового эфира 1-аминоантрахинона и структурноокрашенной эпоксидной смолы (содержание сомономер-красителя 0,5% мас.) наблюдается батохромный сдвиг от 480 до 500 мкм и увеличение молярного коэффициента экстинкции.

Таблица 1. Изменение $\lambda_{\text{макс}}$ и ϵ в зависимости от молекулярной массы структурноокрашенной эпоксидной смолы и содержания красителя в смоле.

Концентрация ГЭАА, % масс.	ММ смолы	Молярный коэффициент экстинкции, $\epsilon \cdot 10^4$	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм
0,10	400	0,16	480
	500	0,19	490
	600	0,25	495
	650	0,27	500
	700	0,28	500
0,25	400	0,39	480
	500	0,45	490
	600	0,63	485
	650	0,67	500
	700	0,69	500
0,50	400	0,63	480
	500	0,90	490
	600	1,25	495
	650	1,34	500
	700	1,38	500

Как видно из таблицы 1 для одной и той же концентрации ГЭАА наблюдается батохромный сдвиг поглощения от 480 до 500 мкм при увеличении молекулярной массы смолы. При этом батохромный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ зависит только от молекулярной массы и не зависит от содержания ГЭАА. Подобный эффект, видимо, можно объяснить положительным (+I) индукционным эффектом алкильных групп, усиливающих электронодонорные свойства атома азота. Дальнейшее увеличение молекулярной массы смолы сопровождается постепенным затуханием индукционного эффекта, что находит отражение в стабильном положении $\lambda_{\text{макс}}$ при увеличении молекулярной массы свыше 600. Молярный коэффициент экстинкции (табл. 1) зависит не только от молекулярной массы смолы, но и от содержания красителя.

Определение светостойкости и светопогодоустойчивости структурноокрашенных эпоксидных смол выполняли по ГОСТ 11638-61, в климатической камере под лампой ПРК-4. Испытания показали, что структурноокрашенные эпоксидные смолы при содержании ГЭАА 0,1% мас. обладают светостойкостью 7 баллов и светопогодоустойчивостью 6–7 баллов.

Выводы

На основе синтезированного глицидилового эфира-1-аминоантрахинона (ГЭАА) получена совместной поликонденсацией дифенилолпропана, эпихлоргидрина и ГЭАА структурноокрашенная эпоксидная смола. Установлено оптимальное количество (от 0,1 до 0,5% мас.) ГЭАА для обеспечения высокой интенсивности окрашивания. Показана высокая светостойкость и светопогодоустойчивость синтезированных структурноокрашенных эпоксидных смол.

Литература

1. Быков А.Н., Фролов С.С. Синтез и исследование цветных эпоксидных смол // Пластические массы. 1961. N 10. С. 20–22.
2. Способ получения эпоксидных смол: пат. №176418 СССР. №779958/23-5. заявл. 28.05.1962; опубл. 31.12.1965, Бюл. N 22.
3. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. М.: ГХИ, 1959. 889 с.
4. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Изд. 4-е. М.: ГХИ, 1955. 840 с.
5. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов: учеб. пособие. Л.: Химия, 1980. 544 с.
6. Верховская З.Н. Дифенилолпропан. М.: Химия, 1971. 196 с.
7. Промышленные хлорорганические продукты: справочник. [под ред. Л.А. Ошина]. М.: Химия, 1978. 656 с.

Неизотермическое формование вязкоупругой полимерной пленки

Non-isothermal process of viscoelastic polymer film casting

A.B. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва
Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

alexvbaranov@yahoo.co.uk

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок. Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера представляет собой вязкоупругую жидкость. Используется верхняя конвективная модель Максвелла с вязкостью, зависящей от температуры. Задача решена численно методом конечных разностей.

Ключевые слова: вязкоупругая жидкость, формование пленок, теплообмен

The steady-state non-isothermal process of viscoelastic flat polymer film casting is considered. The polymer melt is extruded through a flat die, subjected to uniaxial stretching and at the same time air cooling, and then finally cooled down on a chill roll. It is assumed that the film is wide enough, the distance between the extruder die and the cooling roller is minimal to such an extent that it is possible to neglect change of width of a film in the course of longitudinal stretching. It is also believed that the forces of gravity, inertia and surface tension can be ignored. From a rheological standpoint, polymer melt is the viscoelastic fluid. The upper-convective Maxwell model with temperature-dependent viscosity is used. The problem is solved by a numerical method of finite differences.

Keywords: viscoelastic fluid, film casting, heat transfer

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-27-29

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок (рис. 1). Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным напряжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера считается вязкоупругой жидкостью с вязкостью, зависящей от температуры.

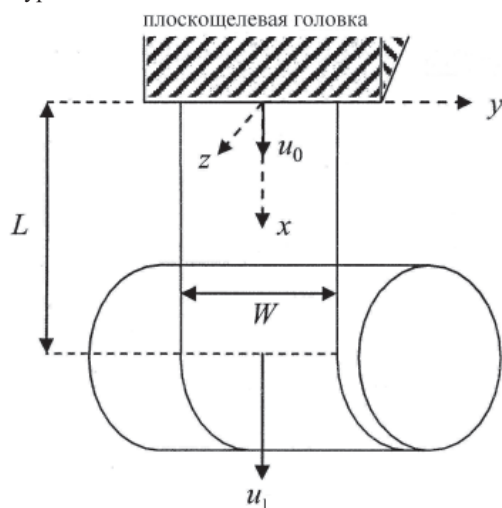


Рис. 1. Схема процесса.

Массовое мировое производство пленок, в том числе плоских, явилось причиной того, что в отечественной и мировой литературе появилось достаточно большое количество работ, посвященных математическому моделированию процессов формования и теплообмена при производстве различных пленок. В первую очередь можно упомянуть публикации [1–4], в которых используется модель ньютоновской жидкости. И если в [2] рассматривается изотермическая задача с постоянной шириной пленки, то в [1, 3, 4] ширина пленки меняется в ходе формования. При этом в работах [1, 3] рассматривается также и тепловая задача по охлаждению пленки с вязкостью, зависящей от температуры согласно закону Аррениуса. Плотность и теплоемкость также являлись функциями температуры. Во всех трех работах рассматривались условия стабильности процесса.

Использование ньютоновских моделей дает весьма условный результат, т.к. расплавы полимеров представляют собой неньютоновские жидкости с ярко выраженными вязкоупругими свойствами. Так, например в [5, 6] использовалась реологическая модель интегрального типа. При этом плотность и теплоемкость в обеих работах считались зависящими от температуры. Кроме того, в [5] время релаксации также являлось функцией температуры по закону Аррениуса. В обоих случаях задача решалась численно методом конечных элементов. В [7] для неизотермических условий использовалась вязкоупругая модель Ларсона. Как и в [5], зависимость времени релаксации от температуры описывалась по закону Аррениуса. В [8] при моделировании неизотермического процесса привлекалась расширенная Pom-Pom модель. Вязкость и время релаксации зависели от температуры по закону Аррениуса. Задача решалась численно с помощью метода Рунге-Кутты четвертого порядка. И наконец, в [9] моделирование изотермической экструзии пленок проводилось с помощью модифицированной модели Леонова. Полученные расчеты сравнивались с теоретическими и экспериментальными данными, приведенными в [8].

И все же за последние примерно 25–30 лет среди исследователей особенно широкое распространение получили реологические модели Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Часто используемая верхнеконвективная модель Максвелла (ВКМ) может рассматриваться как частный случай первых двух. Все три относят к скоростному (релаксационному) типу реологических моделей. Часто, особенно в зарубежной литературе, их еще называют дифференциальными.

Первоначально необходимо отметить работы, которые посвящены исследованию стабильных условий формования плоских пленок в изотермических условиях на основе модели ВКМ [10–14]. В [10] используется модифицированная модель ВКМ, когда вязкость зависит от скорости деформации согласно модели Карро. В [11] ширина пленки предполагалась постоянной, а сравнение расчетов с экспериментом показало хорошее соответствие. В [12–14] ширина пленки считалась переменной, и авторы использовали численные методы. Так, в [12] система уравнений решалась методом Рунге-Кутты четвертого порядка. А в [13, 14] привлекался метод конечных элементов с использованием метода Галеркина. На основе той же реологической модели ВКМ работы [15, 16] больше посвящены моделированию теплообмена и его влияния на процесс формования. В [15] задача решалась при постоянной ширине пленки с вязкостью, зависящей от температуры. Однако больший интерес представляет [16], где рассматривались процессы теплообмена и кристаллизации. После начала кристаллизации полимер рассматривался как смесь аморфной и кристаллической фаз. При этом для аморфной части полимера вязкость зависела от температуры, а время релаксации являлось функцией температуры и степени кристалличности. Использовалась модель обобщенной жидкости Максвелла, которая в частном случае приводила к классической модели ВКМ.

В данной работе вязкоупругие реологические свойства описываются верхнеконвективной моделью Максвелла (ВКМ) с вязкостью, зависящей от температуры:

$$\tau + \lambda \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \tau - \nabla \vec{V}^T \cdot \tau - \tau \cdot \nabla \vec{V} \right) = \mu (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) \quad (1)$$

где τ – экстратензор напряжений, λ – время релаксации, $\vec{V}$ – вектор скорости, μ – вязкость при нулевой скорости сдвига. Поставленная задача решается для неизоотермического случая, когда вязкость считается зависящей от температуры:

$$\mu = \mu_0 \exp[b(T_0 - T)] \quad (2)$$

где T – температура полимера, T_0 – температура расплава на выходе из плоскощелевой головки, b – экспериментально определяемая эмпирическая константа, μ_0 – вязкость при температуре T_0 .

ВКМ модель дает неограниченное возрастание напряжений при очень высоких скоростях деформаций [16]. Этого недостатка лишены модели Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Однако при разумно ограниченных скоростях деформации, что имеет место в переработке полимеров, модель ВКМ широко используется при моделировании различных видов течения.

Для данного вида формования плоской пленки реологическая модель (1) в упрощенной форме примет вид:

$$\tau_{xx} - 2\lambda \tau_{xx} \dot{u} = 2\mu \dot{u}, \quad \tau_{zz} + 2\lambda \tau_{zz} \dot{u} = -2\mu \dot{u} \quad (3)$$

где u – скорость в продольном направлении;

$$\dot{u} = \frac{du}{dx};$$

τ_{xx}, τ_{zz} – компоненты экстратензора напряжений в направлении соответствующих координатных осей.

Из (3) нетрудно получить выражение для первой разности напряжений:

$$\tau_{xx} - \tau_{zz} = \frac{4\mu \dot{u}}{1 - 4\lambda^2 \dot{u}^2} \quad (4)$$

При постановке задачи, как уже отмечалось, пренебрегаются инерционные силы и поверхностное напряжение. В этом случае математическая модель данного процесса состоит из следующей системы уравнений:

$$hWu = Q = \text{const} \quad (5)$$

$$W \frac{d}{dx} [(\tau_{xx} - \tau_{zz})h] = \frac{dF}{dx} = 0 \quad (6)$$

где F – постоянное растягивающее усилие; W – ширина полотна; h – толщина пленки; Q – объемный расход полимера, $Q = h_0 W u_0$; h_0, u_0 – толщина пленки и скорость потока на выходе из плоскощелевой головки.

Используя уравнение неразрывности (5), уравнение движения (6) можно представить в следующем виде:

$$Q \frac{d}{dx} \left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} \right) = \frac{dF}{dx} = 0 \quad (7)$$

Последнее уравнение также можно переписать:

$$\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} = \frac{F}{Q} \quad (8)$$

Ввиду неизотермичности процесса математическую модель необходимо дополнить уравнением теплового баланса [17]:

$$\rho c_p h u \frac{dT}{dx} = 2\alpha(T_a - T) + 2\lambda \varepsilon (T_a^4 - T^4) \quad (9)$$

где ρ, c_p – плотность и теплоемкость полимера; T, T_a – температура расплава и окружающего воздуха соответственно; α – коэффициент теплоотдачи; λ – постоянная Стефана-Больцмана; ε – коэффициент излучения.

Уравнение теплового баланса записано в предположении, что диссипативными тепловыделениями и теплотой кристаллизации, а также осевой теплопроводностью можно пренебречь. Теплофизические свойства считаются постоянными. Температура расплава однородна по толщине пленки и зависит только от продольной координаты.

Систему (2), (4), (8) и (9) необходимо дополнить граничными условиями:

$$x = 0 \quad u = u_0 \quad h = h_0 \quad T = T_0 \quad (10)$$

$$x = L \quad u = u_1 \quad h = h_1 \quad (11)$$

Задача решалась по итерационной схеме численно методом конечных разностей. Изначально на нулевом шаге итерации использовались распределение скорости и толщины пленки для ньютоновской жидкости в изотермических условиях. Это решение известно [18]:

$$\tilde{u}(x) = u_0 \left(\frac{u_1}{u_0} \right)^{\frac{x}{L}}$$

$$\tilde{h}(x) = h_0 \left(\frac{u_0}{u_1} \right)^{\frac{x}{L}}$$

Как и во многих работах, процитированных выше, растягивающее усилие F вычислялось таким образом, чтобы удовлетворялось граничное условие $u = u_1$ при $x = L$.

Ниже представлены некоторые результаты расчетов, произведенные в безразмерном виде. На рис. 2 показано изменение безразмерной скорости $U = u/u_0$ вдоль безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при различных значениях числа Вайсенберга

$$Wi = \frac{\lambda u_0}{L}$$

(во многих работах называемого также числом Деборы). Видно, что чем больше число Вайсенберга, т.е. чем ярче проявляются вязкоупругие свойства, тем кривая все ближе к линейной зависимости. Правда, здесь необходимо отметить, что данные расчеты проведены для случая, когда пренебрегается процесс кристаллизации и коэффициент теплоотдачи имеет незначительную величину $\alpha = 10 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Учет же процесса кристаллизации с его тепловыделением и влиянием на вязкость полимера может привести к значительной трансформации кривых, приведенных на рис. 2.

На рис. 3 показано изменение безразмерной температуры пленки

$$\theta = \frac{T - T_a}{T_0 - T_a}$$

от безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при различных условиях вытяжки и охлаждения. Здесь также следует подчеркнуть, что в случае учета процесса кристаллизации пленки с включением в уравнение энергии удельной теплоты кристаллизации распределение температуры может качественно измениться [20]. В этом случае систему уравнений, описывающих процесс получения

пленки, необходимо было бы дополнить уравнением, описывающим кинетику неизоэтермической кристаллизации [18, 20].

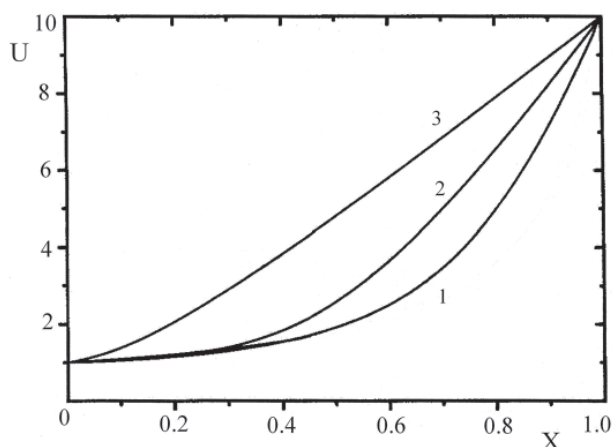


Рис. 2. Зависимость скорости от продольной координаты при различных числах Wi . 1 – $Wi = 0,01$; 2 – $Wi = 0,02$; 3 – $Wi = 0,04$.

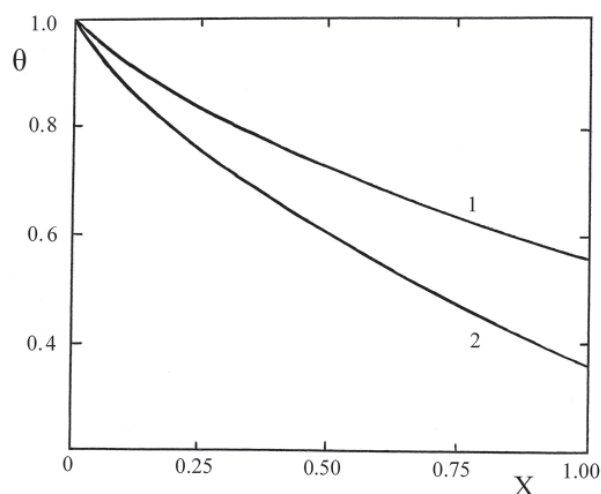


Рис. 3. Зависимость температуры пленки от продольной координаты. 1 – $u_L / u_0 = 10$, $\alpha = 20$ Вт/(м²·К); 2 – $u_L / u_0 = 20$, $\alpha = 30$ Вт/(м²·К).

Литература

1. Cotto D., Duffo P., Haudin J.M. Cast film extrusion of polypropylene films // *Int. Polym. Proc.*, 1989, V. 4, No. 2, P. 103–113.
2. Barq P., Haudin J.M., Agassant J.F. Instability phenomena in film casting process // *Int. Polym. Proc.*, 1990, V. 5, No 4, P. 264–271.
3. Barq P., Haudin J.M., Agassant J.F. Isothermal and anisotherma, models for cast film extrusion // *Int. Polym. Proc.*, 1992, V. 7, No 4, P. 334–349.
4. Silagy D., Demay Y., Agassant J.F. Numerical simulation of the film casting process // *Int. J. Numerical Methods in Fluids*, 1999, V. 30, P. 1–18.
5. Alaie S.M., Papanastasiou T.C. Film Casting of viscoelastic liquid // *Polym. Eng. Sci.*, 1991, V. 31, No 2, P. 67–75.
6. Beaulne M., Mitsoulis E. Numerical simulation of the film casting process // *Int. Polym. Proc.*, 1999, V. 14, No 3, P. 261–275.
7. Satoh N. Viscoelastic simulation of film casting process for polymer melt // *Polym. Eng. Sci.*, 2001, V. 41, No 9, P. 1564–1579.
8. Pol H., Banik S., Azad L.B., Thete S. Nonisothermal analysis of extrusion film casting process using molecular constitutive equations // *Rheol. Acta*, 2014, V.53, P. 85–101.
9. Zatloukal M., Barborik T. Effect of extensional viscosity, elasticity and die stress state on neck-in phenomenon during extrusion film casting: theoretical study // *SPE ANTEC*, 2016, P. 715–719.
10. Anturkar N.R., Co A. Draw resonance in film casting of viscoelastic fluids: a linear stability analysis // *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1988, V. 28, P. 287–307.
11. Barq P., Haudin J.M., Agassant J.F., Bourgin P. Stationary and dynamic analysis of film casting process // *Int. Polym. Proc.*, 1994, V. 9, No 4, P. 350–358.
12. Silagy D., Demay Y., Agassant J.F. Study of the stability of the film casting process // *Polym. Eng. Sci.*, 1996, V. 36, No 21, P. 2614–2625.
13. Silagy D., Demay Y., Agassant J.F. Stationary and stability analysis of the film casting process // *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1998, V. 79, P. 563–583.
14. Kim J. M., Lee J.S., Shin D.M., Jung H.W. Transient solutions of the dynamics of film casting process using a 2-D viscoelastic model // *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 2005, V.132, P. 53–60.
15. Boratav O.N., Zheng Z., Zhou C. Influence of heat transfer on stability of newtonian and non-newtonian extending films // *Int. J. Mech. and Mechatronics Eng.*, 2013, V. 7, No 6, P. 1163–1166.
16. Barot G., Rao I.J. Modeling the film casting process using a continuum model for crystallization in polymers // *Int. J. Non-Linear Mech.*, 2005, V. 40, P. 939–955.
17. Hagen T. C. Elongational flows in polymer processing. PhD Dissertation. Virginia Tech, 1998.
18. Баранов А.В., Тябин Н.В., Герасименко В.А. Математическое описание реодинамики и теплообмена при формировании рукавной пленки раздувом // *Инженерно-физический журнал*, 1988, т. 54, № 6, С. 956–962.
19. Demay Y., Agassant J.F. An overview of molten polymer drawing instabilities // *Int. Polym. Proc.*, 2014, V. 29, No 1, P. 128–139.
20. Баранов А.В., Дахин О.Х., Ляпков А.В., Тябин Н.В. Математическое моделирование процесса формирования плоской полимерной пленки // *Инженерно-физический журнал*, 1990, Т.53, № 5, С. 862–866.

Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 2. Опробование.

Method for determining the temperature characteristics of the glass-transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 2. Testing.

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 «ОИПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

Obninsk Research and Production Enterprise Technologiya named after A.G. Romashin

lab.em@technologiya.ru

Описаны особенности и результаты опробования предложенного в первой части публикации (№3–4/2019) способа определения температурных характеристик области стеклования полимеров и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа.

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

The paper presents specific features and experimental results of the procedure proposed in Part 1 (N3–4/2019) to determine temperature characteristics of glass-transition region of polymers and polymer composites using dielectric analysis.

Keywords: polymer, polymer composite, glass transition, temperature characteristics, dielectric analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32

Введение

Опробование описанного в первой части публикации способа определения температурных характеристик полимеров и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа (ДЭА) выполнено путём испытания плоских образцов ряда реальных материалов и оценки полученных при этом результатов. Оно было направлено, в первую очередь, на проверку:

- а) пригодности способа для материалов с разной физико-химической структурой;
- б) обоснованности выбора температуры стеклования (T_g);
- в) корректности требований, предъявляемых к проведению испытаний и испытательному оборудованию.

Поскольку было достаточно подтверждений принципиальных возможностей предложенного способа, при опробовании использовалось относительно простое испытательное устройство собственной разработки, а перечень объектов испытания был ограничен материалами с температурой стеклования $> 50^\circ\text{C}$.

Испытательное устройство

Структурная схема испытательного устройства изображена на рисунке 1.

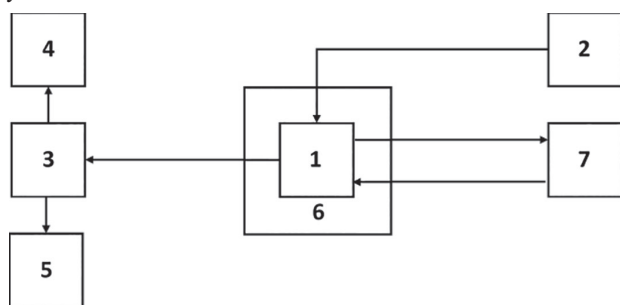


Рис. 1. Структурная схема испытательного устройства. 1 – испытуемый образец; 2 – источник измерительного напряжения; 3 – измерительный преобразователь; 4 – измеритель постоянного напряжения; 5 – измеритель длительности импульсов; 6 – измерительная ячейка; 7 – терморегулятор.

Источник 2 обеспечивает поочерёдную подачу на образец 1 переменного напряжения амплитудой 10 В и частотой 0,316, 1 и 3,16 Гц и постоянного напряжения 10 В. Значения верхней и нижней частот выбраны для получения на логарифмической десятичной

шкале одинаковых межчастотных интервалов, что повышает удобство графоаналитического вычисления энергии активации α -процесса. В образце 1 сохраняется режим заданного напряжения, равного напряжению источника 2. Преобразователь 3 при работе на переменном токе служит для получения двух сигналов: постоянного напряжения, пропорционального абсолютной величине полной проводимости ($|Y|$) образца, и прямоугольных импульсов длительностью, пропорциональной его углу диэлектрических потерь (δ_Σ) или абсолютной величине его фазового угла ($|\varphi_\Sigma|$). При работе на постоянном токе на выходе преобразователя – постоянное напряжение, пропорциональное сквозной проводимости (G); при этом измеритель 5 не используется. Образец размещается между электродами ячейки 6. Требуемые температурные условия в ней задаёт терморегулятор 7.

Измерителями 4 и 5 служат автоматические универсальные приборы фирмы «Актаком» (РФ) – мультиметр АВМ-4085 (в режиме измерения постоянного напряжения) и частотомер АСН-8322 (в режиме измерения длительности импульсов). Описанное преобразование δ_Σ и $|\varphi_\Sigma|$ предпринято из-за того, что частотомер, несмотря на формальное наличие соответствующего режима работы, для непосредственных фазовых измерений оказался непригодным. Остальные составные части устройства созданы специально для него. Источник 2 и преобразователь 3 выполнены с использованием известных, в целом, схемных решений. Ячейка 6 представляет собой систему из двух электродов – неподвижного, более массивного, и подвижного, помещённую в небольшую электрическую печь. Измерение и регулирование температуры осуществляется с помощью термопары, рабочий спай которой находится на неподвижном электроде и электрически изолирован от него. Терморегулятор 7 создан на базе ПИД – регулятора ТРМ 151-01 фирмы «Овен» (РФ) с добавлением тиристорного силового узла.

Выбор режима измерений (постоянный или переменный ток и частота, δ_Σ или $|\varphi_\Sigma|$) и чувствительности преобразователя 3 осуществляется вручную. Относительные погрешности измерения $|Y|$ и $\delta_\Sigma(|\varphi_\Sigma|)$ в области стеклования ($|Y| \approx 10$ нСм, $\delta_\Sigma \approx 5^\circ$ и $|\varphi_\Sigma| \approx 5^\circ$) не превышают 2 и 5% соответственно, относительная погрешность измерения G – не более 1%.

Величина G определяется прямым измерением, а активная (Y') и реактивная (Y'') проводимости и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) – по формулам:

$$\begin{aligned} Y' &= Y'_\Sigma - G; \\ Y'' &= |Y|\cos\delta_\Sigma = |Y|\sin|\varphi_\Sigma|; \\ \operatorname{tg}\delta &= Y'/Y''. \end{aligned}$$

Здесь Y'_Σ – общая активная проводимость, описываемая выражением:

$$Y'_\Sigma = |Y|\sin\delta_\Sigma = |Y|\cos|\varphi_\Sigma|.$$

Точность ДЭА

Рассмотрим возможность обеспечения точности по Y' , Y'' и $\operatorname{tg}\delta$, установленной в описании способа, при указанных погрешностях измерения $|Y|$ ($\theta_{|Y|}$), δ_Σ (θ_{δ_Σ}) и G (θ_G). Как упоминалось, они характеризуют устройство (рис. 1) в области стеклования материалов, когда $|Y|$, δ_Σ ($|\varphi_\Sigma|$) и G достаточно велики. На начальном этапе подъема температуры погрешности, особенно δ_Σ , заметно больше, но для достижения целей испытания это несущественно.

Относительные погрешности вычисления искомых характеристик оценим для обычно выполняющихся условий равноточности измерений, распределения результатов измерения по нормальному закону и некоррелированности их погрешностей.

Погрешности Y'' ($\theta_{Y''}$) и Y'_Σ ($\theta_{Y'_\Sigma}$) описываются формулами:

$$\begin{aligned} \theta_{Y''} &\approx \sqrt{\theta_{|Y|}^2 + (\delta_\Sigma \operatorname{tg}\delta_\Sigma)^2} \theta_{\delta_\Sigma}^2; \\ \theta_{Y'_\Sigma} &\approx \sqrt{\theta_{|Y|}^2 + \left(\frac{\delta_\Sigma}{\operatorname{tg}\delta_\Sigma}\right)^2} \theta_{\delta_\Sigma}^2. \end{aligned}$$

Согласно первой из них $\theta_{Y''}$ увеличивается с ростом δ_Σ . Поэтому для получения

$$\theta_{Y''} \approx \sqrt{\theta_{|Y|}^2 + \theta_{\delta_\Sigma}^2} \approx 5,4\%$$

должно быть $\delta_\Sigma \operatorname{tg}\delta_\Sigma \lesssim 1$, т.е., $\delta_\Sigma \lesssim 0,87$ рад $\approx 50^\circ$. С превышением этого уровня вместо δ_Σ измеряется $|\varphi_\Sigma|$. При этом $\theta_{Y''}$ определяется второй формулой с заменой в ней δ_Σ , $\operatorname{tg}\delta_\Sigma$ и θ_{δ_Σ} на $|\varphi_\Sigma|$, $\operatorname{tg}|\varphi_\Sigma|$ и $\theta_{|\varphi_\Sigma|}$ соответственно.

С учётом $0 < \delta_\Sigma \lesssim 50^\circ$ для $\theta_{Y''}$ получается:

$$\theta_{Y''} \approx \sqrt{\theta_{|Y|}^2 + 0,73\theta_{\delta_\Sigma}^2} \approx 4,7\%.$$

При расчёте Y'_Σ по $|\varphi_\Sigma| \lesssim 40^\circ$ её погрешность тоже не превышает этого значения.

Погрешность по $Y'(\theta_{Y'})$ описывается формулой:

$$\theta_{Y'} \approx \frac{Y'_\Sigma}{Y'_\Sigma - G} \sqrt{\theta_{Y'_\Sigma}^2 + \left(\frac{G}{Y'_\Sigma}\right)^2} \theta_G^2.$$

По мере развития α -процесса разность $Y'_\Sigma - G$ уменьшается и $\theta_{Y'}$ растёт. Но и в наиболее неблагоприятной ситуации, когда $G \approx 0,7\theta_{Y''}$ и $\delta_\Sigma \approx |\varphi_\Sigma| \approx 45^\circ$ (и $\theta_{Y''} \approx 4,4\%$) получается $\theta_{Y'} < 15\%$.

Наконец, погрешность по $\operatorname{tg}\delta$ ($\theta_{\operatorname{tg}\delta}$)

$$\theta_{\operatorname{tg}\delta} \approx \sqrt{\theta_{Y'}^2 + \theta_{Y''}^2}$$

согласно вышеизложенному практически равна $\theta_{Y'}$.

Таким образом, погрешности Y' , Y'' и $\operatorname{tg}\delta$ не превышают допустимых 15–20 %.

Проведение испытаний

В ходе опробования предложенного способа испытано около двадцати различных полимерных материалов – от плёночных и блочных термопластов до слоистых реактопластов, в том числе фольгированных. Далее приведены результаты для их, во многом типичных, представителей: пленки полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) ГОСТ 24234-80 толщиной $\approx 0,13$ мм, полиметилметакрилата (ПММА) ГОСТ 10667-90, компаунда ВЭК-7 ТУ 1-596-475-2015, стеклотекстолита СТЭФ-1 ГОСТ 12652-74, односторонне фольгированных стеклотекстолитов СФ-1-50 ГОСТ 10316-78 и ССТФ ТУ 1-596-409-2000 и стеклопластика с условным названием ЭНФБ/Т10 на основе связующего ЭНФБ ТУ 1-596-36-2005 и стеклоткани Т-10 ГОСТ 19170-2001.

Испытанные образцы имели форму плоского квадрата со стороной ≈ 55 мм. Их количество для каждого материала было не менее двух, а толщина (кроме плёнок) составляла ≈ 1 –2 мм. Все образцы, исключая ПММА и ВЭК-7, были предварительно высушены при 120°C в течение 2 ч и до испытания хранились в герметичном сосуде с активным силикагелем. Для ПММА, ввиду его ничтожного влагопоглощения, сушка не потребовалась, а ВЭК-7 был подвергнут дополнительной термообработке путем нагрева до

230°C с последующим хранением в указанных условиях. В случае плёнок использовались только прижимные электроды измерительной ячейки. На образцы других материалов наносились, с помощью конденсаторного вазелина, электроды из мягкой алюминиевой фольги толщиной ≈ 15 мкм: меньший – диаметром 50 мм и больший – по размеру образца. У фольгированных диэлектриков большим электродом служило их медное покрытие.

Испытания выполнялись при линейном подъеме температуры (T) со скоростью (V_T) $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Композиты испытывались также при $V_T = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Отсчет измеренных величин производился через каждые 10°C . При меньшей V_T значения $|Y|$ и δ_Σ ($\operatorname{tg}\delta_\Sigma$) удавалось измерить на всех трёх частотах, а при большей – только на 1 Гц.

Результаты испытаний

Основные результаты испытаний приведены в таблице. Заголовки граф T_1 , T_2 , T_3 и T_4 означают соответственно температуры: начала резкого роста Y'' , максимума $\operatorname{tg}\delta$, максимума Y' и излома графика $\lg G(1/T_0)$, где T_0 – абсолютная температура. В последней графе, T'_c , приведены значения температуры стеклования, найденные другими способами. Зависимости $\lg G(1/T_0)$ у всех материалов имели вид, близкий к нормальному, а энергии активации электропроводности при $T \geq T_4$ составляли ≈ 100 кДж/моль. При этом, как видно из таблицы, для всех материалов выполнялось условие $T_4 < T_1$. С диэлектрическими характеристиками ситуация оказалась сложнее. Хотя у большинства материалов температурные зависимости Y' , Y'' и $\operatorname{tg}\delta$ на частоте 1 Гц имели, в основном, нормальный вид, у некоторых, включая ВЭК-7, СТЭФ-1 и СФ-1-50, наблюдалось вырождение максимума Y' в некоторое «плечо» на кривой $Y'(T)$. Для них в качестве приблизительного значения T_3 принята температура середины этого «плеча». Температурно-частотные зависимости ёмкости (C) и $\operatorname{tg}\delta$ большинства материалов также соответствовали норме, а энергии активации α -процесса превышали 100 кДж/моль. Правда, у СТЭФ-1 и СФ-1-50 на частоте 0,316 Гц наблюдался аномальный ход $C(T)$ при $T > T_2$, что, скорее всего, связано с развитием миграционной поляризации. В порядке иллюстрации сказанного на рисунках 2 и 3 приведены такие графики для СТЭФ-1. Значительно большим отклонением от нормы были диэлектрические характеристики ЭНФБ/Т-10, иллюстрируемые графиками на рисунках 4 и 5. У этого материала на частоте 1 Гц наблюдался монотонный, без «плеча», рост Y' с температурой, а «плечо» вместо максимума имелось на $\operatorname{tg}\delta(T)$ (см. рис. 4), в связи с чем в таблице указана приблизительная величина T_2 . При этом в области $T > T_2$ температурно-частотные зависимости ёмкости отклонились от нормы на частотах как 0,316, так и 1 Гц (см. рис. 5). Эти искажения тоже можно объяснить миграционной поляризацией, более интенсивной, чем в СТЭФ-1 и СФ-1-50, из-за большей G . Графики на рис. 2–5, получены при $V_T = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Её увеличение, как и при ДМА, должно вызывать их сдвиг к более высоким температурам; для частоты 1 Гц это видно непосредственно из таблицы.

Таблица. Температурные характеристики области стеклования материалов.

Материал	V_T , $^\circ\text{C}/\text{мин}$	t_1 , $^\circ\text{C}$	T_2 , $^\circ\text{C}$	T_3 , $^\circ\text{C}$	T_4 , $^\circ\text{C}$	T'_c , $^\circ\text{C}$
ПЭТФ	1	177	186	193	159	140
ПММА	1	87	107	112	83	85
ВЭК-7	1	165	184	≈ 200	130	170
	5	177	190	≈ 205	149	
СТЭФ-1	1	119	144	≈ 150	103	–
	5	123	148	≈ 155	109	116
СФ-1	1	113	138	≈ 145	100	–
	5	116	142	≈ 150	107	99
ССТФ	1	118	137	143	95	–
	5	128	165	180	115	107
ЭНФБ/Т-10	1	121	≈ 135	–	103	–
	5	129	≈ 142	–	110	130

Для ПЭТФ в качестве T'_c приведена температура максимума тангенса угла механических потерь на частоте 1 Гц при кристалличности $\lesssim 75\%$ [1, р. 99]. Она значительно ближе к T_1 , чем общепринятая величина $\approx 80^\circ\text{C}$. Характер процесса при $T \geq T_1$ не вы-

зывает сомнений в его сегментальной природе, поэтому более низкая температура стеклования может быть объяснена только тем, что она, как это бывает у высококристаллических полимеров [1, р. 97], определена по дипольно-групповой β -поляризации. В пользу этого свидетельствует и отсутствие излома на графике $\lg G(1/T_0)$ в районе 80°C. При использовании ПЭТФ в качестве электроизоляции результат, полученный с применением ДЭА, намного полезнее для оценки его предельной эксплуатационной температуры, чем данные других способов. Это, кстати, подтверждает аналогичное мнение, высказанное в отношении полимерной изоляции в дискуссии по обзору об использовании ДЭА для подобных целей [1, р.р. 101–119].

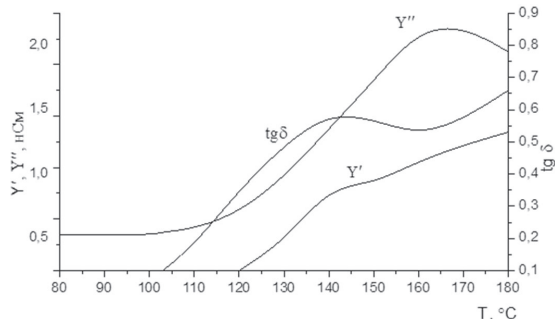


Рис. 2. Температурные зависимости Y' , Y'' и $\text{tg} \delta$ стеклотекстолита СТЭФ-1 на частоте 1 Гц.

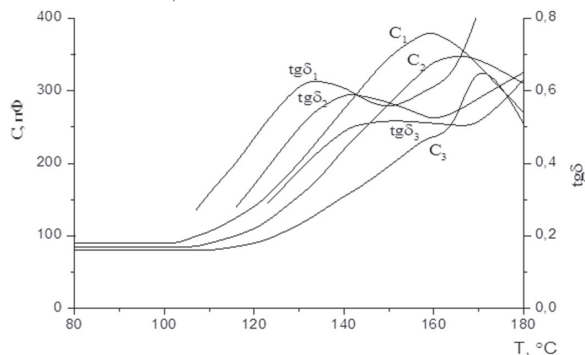


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости C и $\text{tg} \delta$ стеклотекстолита СТЭФ-1; индексы 1, 2 и 3 соответствуют частотам 0,316, 1 и 3,16 Гц.

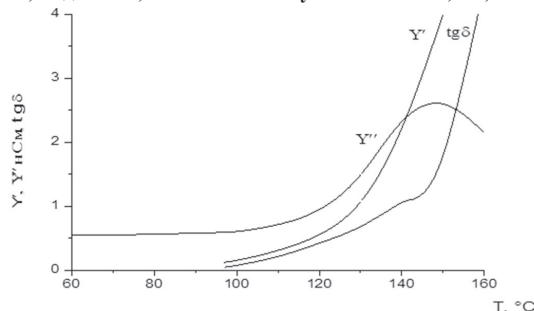


Рис. 4. Температурные зависимости Y' , Y'' и $\text{tg} \delta$ материала ЭНФБ/Т-10 на частоте 1 Гц.

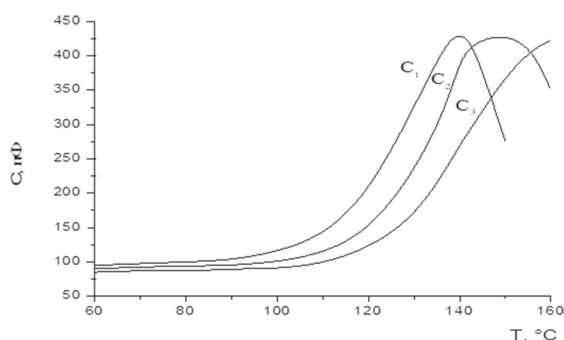


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости C материала ЭНФБ/Т-10; индексы 1, 2 и 3 соответствуют частотам 0,316, 1 и 3,16 Гц.

Для ПММА T'_c найдена по излому температурной зависимости модуля упругости (накопления) на частоте 1 Гц при $V_T = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ [1, р. 256, fig. 2], аппроксимированному согласно [2]. Излом соответствует началу резкого падения этого модуля с температурой. У ВЭК-7 T'_c определена с применением термомеханического анализа. Правда,

она относится к компаунду, не подвергавшемуся дополнительной термостабилизации; последняя должна ее несколько увеличить. У остальных материалов значения T'_c найдены с применением ДМА в том же режиме, что и для ПММА, при трёхточечном изгибе образцов.

Из таблицы видно, что значения T'_c заметно, хотя и в разной степени у разных материалов, отличаются от T_1 – T_4 , что ещё раз подтверждает положение о несовпадении подобных результатов, полученных разными способами. При этом в целом у каждого материала T'_c ближе всего к T_1 , что дополнительно свидетельствует в пользу выбора последней в качестве температуры стеклования T'_c .

Выводы

Предложенный способ позволил оценить достоверность результатов реальных испытаний и определить по ним для различных твёрдых материалов на полимерной основе, как минимум, температуры начала резкого подъёма реактивной проводимости (или ёмкости) T_1 и сквозной электропроводности T_4 , вызванного растормаживанием сегментального движения. Для большинства материалов удалось также найти температуры максимумов тангенса угла диэлектрических потерь T_2 и активной проводимости T_3 (или хотя бы T_2). Наибольшие трудности возникли при испытании слоистых пластиков с повышенной сквозной проводимостью матрицы. Следует ожидать, что с расширением диапазона испытательных температур к более низким значениям способ будет достаточно эффективен и в отношении полимерных эластомеров.

По совокупности соображений, высказанных в первой части публикации, и результатов опробования способа наиболее предпочтительна в качестве T'_c температура T_1 . Температуры T_2 – T_4 могут служить дополнительными характеристиками области стеклования. Заметные отличия T_1 от T'_c показывают, что предложенный способ не может служить заменой другим способом, а его результаты следует рассматривать как самостоятельные специфические характеристики материала, имеющие особое значение для полимерной электроизоляции.

Принципиальный подход к осуществлению испытаний (подготовка образцов, выбор пределов и точности измерений и т. д.), в целом, себя оправдал. Тем не менее, представляется целесообразной его некоторая корректировка. Так, для снижения негативного влияния миграционной поляризации частоту 0,316 Гц следует заменить более высокой частотой ≈ 10 Гц, оставив основную частоту равной 1 Гц, а также предусмотреть ещё хотя бы две повышенные (≤ 100 Гц) частоты. Далее, при испытаниях до $T > 230$ – 250°C для нанесения фольговых электродов необходимо использовать более высокотемпературные, чем конденсаторный вазелин, вещества. В особо ответственных случаях вместо фольговых надо применять электроды в виде слоёв напыленного металла. Наконец, желательно уменьшить хотя бы до 3–5°C температурные интервалы между очередными измерениями для повышения точности определения T_2 и T_3 и, кроме того, обеспечить возможность измерений на трёх частотах при всех значениях V_T ; это, скорее всего, потребует полной автоматизации процесса испытаний.

Испытательного оборудования, полностью подходящего для реализации предложенного способа, в настоящее время не существует. Наиболее подходят для этого, по рекламным данным, диэлектрические спектрометры, в частности, Concept (более десяти моделей) фирмы Novocontrol Technologies GmbH & Co (ФРГ) и Solartron 1296 (4 модели) фирмы Solartron Analytical (США), но при условии дополнения каждого измерителем проводимости постоянного тока и соответствующего изменения программного обеспечения. Правда, дороговизна такого оборудования и его значительное недоиспользование по частотному диапазону могут сделать оправданной разработку специальной испытательной установки, например, усовершенствованного варианта устройства по рис. 1.

В заключение авторы выражают признательность С.В. Ворвуль, выполнившей определение T'_c у большинства материалов, кандидату технических наук А.В. Хабенко за информацию о T'_c компаунда ВЭК-7 и кандидатам химических наук С.А. Долматову и П.П. Чегодаеву за обсуждение работы.

Литература

1. Assignment of the Glass Transition / Rickey J. Seyler, editor. ASTM special technical publication 1249. – Baltimore: MD. 1994. – 310 p.
2. ASTM E1640-13 Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis.

Влияние размера наполнителя из стекла на долговечность полистирола

The influence of glass filler size on the durability of polystyrene

В.П. ЯРЦЕВ, А.В. ЕРОФЕЕВ, М.А. ПОПОВ

V.P. YARTSEV, A.V. EROFEEV, M.A. POPOV

Институт архитектуры, строительства и транспорта ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,

г. Тамбов, Россия

Institute of Architecture, Construction and Transport of the Tambov State Technical University, Tambov, Russia

av.erofeev@yandex.ru

На примере наполнения полистирола шарообразными гранулами неорганического стекла показано, что неорганическое стекло в взаимодействии с полимером проявляет себя как адгезивно активный упрочняющий материал, что подтверждается изучением с позиций термофлуктуационной концепции разрушения влияния дисперсности гранул неорганического стекла на работоспособность наполненного полимера, в первую очередь, на изменение термофлуктуационных констант.

Ключевые слова: адгезия, наполнение, неорганическое стекло, полистирол, структурно-механическая константа, термофлуктуационная концепция

Using the example of polystyrene filling with spherical granules of inorganic glass, it was shown that inorganic glass, when interacting with a polymer, manifests itself as an adhesively active reinforcing material. This is confirmed by the study of the effect of dispersion of inorganic glass granules on the performance of the filled polymer, first of all, on the change of its thermal-fluctuation constants, from the standpoint of the thermofluctuation concept of destruction.

Keywords: adhesion, filling, inorganic glass, polystyrene, structural and mechanical constant, thermofluctuational concept

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-33-35

Согласно механическим представлениям, разрушение материала является критическим событием, наступающим при достижении напряжения определенной величины [1]. Однако опытным путем доказано, что разрушение может наступать при напряжениях, меньших критических, причем чем меньше величина напряжения, тем больше время, которое потребуется для того, чтобы материал разрушился. Систематическое изучение временной зависимости прочности, а также температурной зависимости долговечности, привело к выявлению связи между постоянно действующим напряжением σ , временем до разрушения τ и температурой эксплуатации T , которая в окончательном виде выражается следующей формулой (обобщенное уравнение Журкова) [2]:

$$\tau = \tau_m \cdot \exp \left[\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{R} \cdot (T^{-1} - T_m^{-1}) \right] \quad (1)$$

где R – универсальная постоянная; τ_m , U_0 , γ , T_m – постоянные параметры (константы), определяющие прочностные свойства материала, определяемые опытным путем при исследовании зависимости времени до разрушения (долговечности) τ от температуры T при разных напряжениях σ .

Константы уравнения (1), полученные эмпирическим путем, имеют ясный физический смысл. Так, величина τ_m соответствует периоду колебания атомов в молекуле или других более крупных кинетических единиц; U_0 – предельная энергия активации процесса разрушения; γ – структурно-механическая константа, отвечающая за эффективность работы механического поля; T_m – предельная температура существования твердого тела [2].

С позиции термофлуктуационной концепции разрушение есть термическая деструкция, активированная напряжением, в основе которой лежат разрывы химических связей за счет тепловых флуктуаций.

Изменения рецептуры и технологии не вносят изменений в вид термофлуктуационных уравнений, так как они не связывают напрямую технологические факторы со скоростью механического разрушения [3]. Однако стоит отметить, что они раскрывают физическую природу их воздействия на физические и химические связи в материале, показывая, на какие связи для увеличения его работоспособности необходимо воздействовать.

Одним из основных рецептурных способов изменения физико-механических характеристик полимеров является их наполнение. Наполнение является сложным процессом, совмещающим в себе различные механизмы воздействия на полимер. В системе «полимер – наполнитель» важную роль играют процессы, происходящие на границе раздела основных компонентов. На границе раздела образуются тонкие пристенные слои полимера (происходят структурные изменения), которые отличаются замедленными процессами релаксации [4].

Механизм усиления полимера наполнителем является достаточно сложным. Согласно своим представлениям о таком механизме Ю.С. Лазуркин и С.С. Воюцкий предложили схему усиливающего действия наполнителей в пластмассах [5, 6].

1. Между любыми двумя частицами наполнителя образуется ориентированная прослойка полимера, отличающаяся структурной упорядоченностью, что и приводит к повышению прочности. Таким образом, механическая прочность вводимых в полимер частиц должна быть выше прочности самого полимера, причем количество этих частиц, их размеры, дисперсность и распределение по объему должны быть такими, чтобы каждая частица наполнителя тонким слоем обволакивалась полимерной пленкой.

2. Результатом разрушения системы «полимер–наполнитель» является возникновение перенапряжений в граничном слое. Макромолекулы полимера, которые ориентированы перпендикулярно росту трещины, мешают ее расширению. Росту трещины параллельно ориентации препятствуют частицы наполнителя, которые ограничивают зазор полимерной прослойки. При оптимальном количестве наполнителя и его дисперсности, а также равномерном распределении, на пути трещины, образующейся при приложении внешней силы, почти всегда будет находиться ориентированная прослойка полимера или частица наполнителя. И в первом, и во втором случае наблюдается явление торможения трещины.

3. В случае если адгезия наполнителя к полимеру меньше прочности полимера, разрушение происходит по границе «полимер – наполнитель». Этот факт объясняется тем, что в межфазовой границе концентраторов дефектов значительно больше, чем в объеме самого полимера, а именно на этой границе и возникают наиболь-

шие напряжения. Также стоит иметь в виду, что после изготовления в результате термической усадки наполненного полимера связи между полимером и наполнителем ослабевают.

Большой вклад в изучение природы взаимодействия полимера и наполнителя может внести изучение закономерностей изменения термофлуктуационных констант при введении в полимер наполнителя.

В качестве объекта исследования выбран полистирол, наполненный неорганическим стеклом, т.е. исходным полимером выступает полистирол, а наполнителем – шарообразные гранулы стекла неорганического со средним диаметром частиц 160, 470, 665 и 1000 мк. Шарообразные гранулы стекла неорганического добавляются в полимер в количестве 15%. Наполнение полистирола гранулами различного среднего диаметра позволяет изучить влияние дисперсности наполнителя на термофлуктуационные константы разрушения полистирола. Шарообразные гранулы стекла неорганического получают путем пропуска стекляного листа через зазор, который должен быть меньше толщины листа на 0,1–0,2 мм, с последующей их шлифовкой в течение 6–12 часов в шаровой мельнице и рассеиванием на грохоте с определенным набором сит по фракциям. Для удаления примесей шарообразные гранулы последовательно промываются в серной кислоте, спирте и ацетоне, а также сушатся в термошкафу.

Для экспериментального определения констант τ_0 , U_0 , γ , T_m проводились измерения долговечности при различных напряжениях и температурах. Полученные экспериментальные данные обрабатывались в координатах $\lg \tau - 1/T_m$, причем каждая точка этого графика представляет собой усредненный результат испытаний 10–12 образцов. Константы τ_m и T_m находятся из положения полюса, в который при экстраполяции сходятся все прямые в координатах $\lg \tau - 1/T_m$ (рис. 1). Значения эффективных энергий активации определяются из наклона прямых (рис. 1) на графике $\lg \tau - 1/T_m$ по равенству:

$$U(\sigma) = 2,3 \cdot R \frac{\Delta(\lg \tau)}{\Delta(1/T)} \quad (2)$$

Величины $U(\sigma)$ вычисляются для всех исследованных нагрузок и строится график в координатах $U - \sigma$. Значение U_0 получается путем экстраполяции прямой к $\sigma = 0$. Константа γ – по углу наклона этого графика.

Для получения надежных результатов зависимости долговечности от обратной температуры определялись не менее чем при 4–5 различных нагрузках.

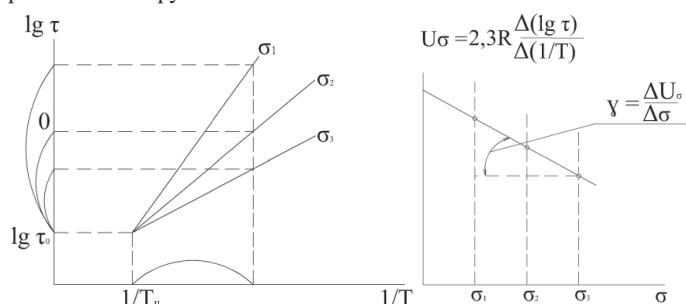


Рис. 1. Схема определения термофлуктуационных констант разрушения.

Итак, любые структурные изменения, в том числе и наполнение полимера, проявляются только в изменении структурно-механической константы γ , остальные же термофлуктуационные константы остаются неизменными [6]. Усиливающее действие наполнителей в термопластах, с одной стороны, связывают с уплотнением и адгезивным взаимодействием при контакте с полимером, а с другой стороны – с чисто механическими процессами, которые обусловлены возникновением на границе раздела «полимер – поверхность» в результате усадок при формировании наполненного полимера больших сил трения [7]. Также существует мнение, что возникающие в ходе формирования полимерной пленки на твердой поверхности внутренние напряжения приводят к значительному уменьшению прочности адгезионной связи. Это мнение подтверждается предположением стремления внутренних напряжений оторвать пленку от подложки. Возникновение внутренних напряжений на границе «полимер – наполнитель», а также их релаксация зависят от многих причин, но в первую очередь от количества контактов полимера с поверхностью наполнителя.

Влияние дисперсности неорганического стекла, вводимого в качестве наполнителя в полистирол, на его работоспособность изучалось с позиции термофлуктуационной концепции разрушения и выше высказанных соображений. Поскольку в полистирол согласно схеме проведения испытания вводится одинаковое весовое количество гранулированного неорганического стекла с разным диаметром гранул шарообразной формы, то суммарная активационная поверхность наполнителя должна падать с увеличением диаметра его гранул. В свою очередь, уменьшение поверхности контакта полистирола с гранулами неорганического стекла должно снижать величину внутренних напряжений, что соответствует увеличению прочности адгезионной связи.

Разрушение наполненного полистирола при вариации дисперсности неорганического стекла проводится в условиях одноосного растяжения при температуре ниже температуры хрупкости. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась по описанной выше схеме. Полученные данные обрабатывались в координатах $\lg \tau - 1/T_m$ (рис. 2).

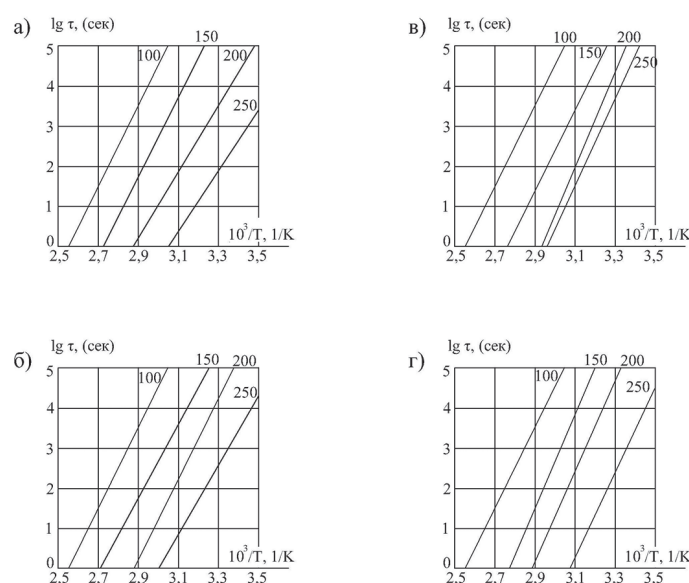


Рис. 2. Связь долговечности с температурой при различных напряжениях для ПС с неорганическим стеклом разной дисперсности: а – $d_{гр} > 315$ мк; б – $d_{гр} = 315 \dots 630$ мк, в – $d_{гр} = 630 \dots 800$ мк, г – $d_{гр} = 800 \dots 1200$ мк.

Как и предполагалось на основе положений термофлуктуационной концепции разрушения, величины эффективных энергий активации (рис. 3) с ростом диаметра гранул неорганического стекла, т.е. с уменьшением его дисперсности, возрастают. Следовательно, прочность и долговечность наполненного материала повышается. Скорее всего, это связано со снижением коэффициента линейного термического расширения, который тесно связан с температурой полюса T_m , и увеличением прочности адгезионной связи.

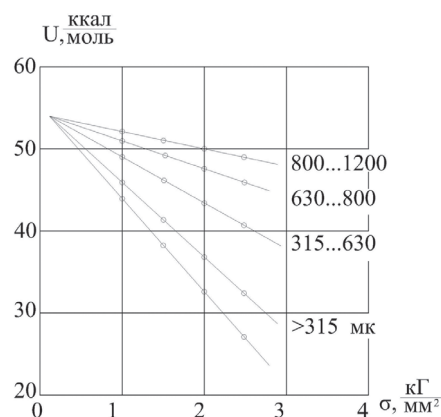


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации разрушения от напряжения для ПС с неорганическим стеклом разного диаметра гранул шарообразной формы.

В данном случае величина U_0 постоянна, а увеличение эффективной энергии активации происходит за счет падения γ (рис. 4). Величина γ с увеличением среднего диаметра гранул неоргани-

ческого стекла, который определялся для каждой фракции, падает нелинейно. Такой характер зависимости γ от дисперсности наполнителя объясняется конкуренцией двух процессов, связанных с увеличением внутренних напряжений, с ростом дисперсности (падение прочности) и усилением полимерных композиций в результате связывания макромолекулярных цепей поверхностью наполнителя (увеличение прочности).

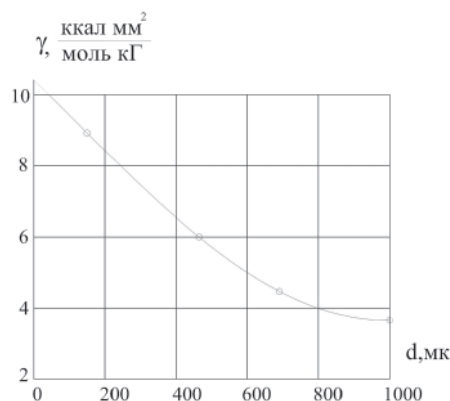


Рис. 4. Зависимость константы γ , характеризующей эффективность механического поля, от среднего диаметра гранул неорганического стекла.

С увеличением диаметра гранул неорганического стекла наблюдается резкое падение величины τ_m , которое компенсирует возрастание прочности, т.е. четко проявляется так называемый компенсационный эффект [8]. Падение данной величины ниже 10^{-13} секунд физически нереально. По-видимому, на прямых $\lg \tau - 1/T$ в области малых долговечностей должен наблюдаться излом, который возможно установить только специальными исследованиями.

По степени упрочнения, оцениваемой отношением γ^d полимерной композиции к γ_0 исходного полимера, введение в полистирол неорганического стекла самой высокой дисперсности равнозначно введению физически активных минеральных наполнителей с аналогичным размером частицы [9].

Таким образом, неорганическое стекло при взаимодействии с полимером (полистиролом) проявляет себя как адгезивно активный упрочняющий материал, что может быть использовано для решения ряда прикладных задач в различных отраслях народного хозяйства.

Литература

1. Леденев, В.В. Конструктивные решения уникальных зданий и сооружений / В.В. Леденев, А. Чхум // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2014. № 2 (51). С. 60–70.
2. Ярцев, В.П. Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации / В.П. Ярцев, О.А. Киселева. — Издательство ТГТУ. — 2009. — 124 с.
3. Ярцев, В.П. Влияние основных компонентов термопластов на физико-механические константы материала, определяющие его сопротивление механическому разрушению: дис. ... канд. техн. наук. Тамбовский институт химического машиностроения, научно-исследовательский институт пластических масс, Тамбов — Москва, 1977. — 129 с.
4. Галеев, Р.Р. Разработка поливинилхлоридных строительных материалов с использованием неорганических отходов: дис. ... канд. техн. наук. Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, 2007. — 178 с.
5. Лазуркин, Ю.С. Исследование механических свойств стеклообразных полимеров: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 1954. — 375 с.
6. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел. / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, А.И. Томашевский. — М.: Наука, 1974. — 560 с.
7. Липатов, Ю.С. Физико-химические свойства наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. — М.: Химия. 1991. — 259 с.
8. Ярцев, В.П. Проявление компенсационного эффекта при термоокислительном разложении полимерных материалов / В.П. Ярцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. — Иваново, 1986. — Вып. 9. — Т.29. — С. 121–122.
9. Ярцев, В.П. Влияние промышленных отходов на долговечность полиэфирдревесных композитов / В.П. Ярцев, А.А. Маркин // Журнал «Пластические массы» №6, 2011. — С.61–64.

Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексеном

Properties nanocomposites on the basis of vezuvian and the copolymer of ethylene with hexene

*Н.Т. КАХРАМАНОВ, И.В. БАЙРАМОВА, У.М. МАМЕДЛИ,
А.Д. ИСМАЙЛЗАДЕ, В.С. ОСИПЧИК*

N.T. KAKHRAMANOV, I.V. BAYRAMOVA, U.M. MAMMADLI, A.D. ISMAILZADE, V.S. OSIPCHIK

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan Academy of Sciences of Azerbaijan

*Институт геологии и геофизики Национальной АН Азербайджана
*Institute of Geology and Geophysics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния концентрации и размера частиц природного минерала Азербайджана – везувиана на основные физико-механические свойства композитов на основе сополимера этилена с гексеном. При сравнении установлено, что лучшими реологическими и деформационно-прочностными свойствами обладают нанокompозиты. Показано совместное влияние везувиана и структурообразователя диоксида алюминия на качественные характеристики нанокompозитов.

Ключевые слова: композиты, сополимер этилена с гексеном, диоксид алюминия, вязкость, текучесть расплава

Findings of investigation of influence of concentration and particle size of a connatural mineral of Azerbaijan - vezuvian on the basic physical-mechanical properties of composites on the basis of a copolymer of ethylene with hexene are resulted. It is positioned that is comparative the best rheological and deformationally- of strength properties possess nanocomposites. It is shown, joint influence vezuvian and an amendment of dioxide of aluminium on qualitative characteristics nanocomposites.

Keywords: composites, copolymer of ethylene with hexane, dioxide of aluminium, viscosity, fluidity of a melt.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-36-39

Полиолефины относятся к числу многотоннажных промышленных полимеров, которые находят широкое применение практически во всех областях техники. Как правило, основными критериями оценки качества полимерных материалов являются высокие прочностные свойства, относительное удлинение, модуль упругости при изгибе, теплостойкость, удовлетворительная для переработки текучесть расплава и т.д. Совершенно ясно, что все эти качественные характеристики невозможно воспроизвести в одном полимерном материале в процессе их промышленного синтеза. Разрабатываются различные технологические решения, направленные на получение сополимеров этилена с α -олефинами под общим названием – линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), в результате чего представляется возможным в определенной степени улучшить эксплуатационные свойства сополимеров [1–5]. Однако и этого оказывается недостаточно для удовлетворения все возрастающей потребности ряда отраслей промышленности в новых высококачественных полимерных материалах. Поэтому первостепенное значение стали приобретать исследования, направленные на решение конкретных задач по улучшению того или иного свойства полимерного материала непосредственно в процессе его механо-химической модификации. Использование различных модификаторов, пластификаторов, аппретов, смешение полимера с полимером, введение минеральных наполнителей позволили в значительной степени решить ряд проблем по улучшению качества полиолефинов [6, 7]. Особый интерес представляют исследования по изучению влияния наполнителя наноразмерного уровня на свойства полиолефинов [8]. Несмотря на достигнутые успехи в этой области, до сих пор остаются открытыми и не до конца изученными проблемы, связанные с исследованием процессов на границе раздела наполнитель-полимерная матрица. Отсутствуют систематические исследования по совместному влиянию структурообразователей и наночастиц на комплекс свойств нанокompозитов, полученных в процессе механо-химической модификации в режиме расплава. Преимущество механо-химического

синтеза заключается не только в простоте технологии получения нанокompозитов или в существенном снижении энергозатрат и себестоимости конечных материалов, но и в возможности получения сравнительно новых типов полимерных материалов с заранее заданными свойствами [9].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось исследование совместного влияния природного наполнителя и структурообразователя на основные физико-механические характеристики нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали ЛПЭНП, представляющий собой сополимер этилена с гексеном (СЭГ) марки РЕ6438R.

РЕ6438R характеризуется следующими свойствами: плотность 0,932 г/см³, разрушающее напряжение 37,4 МПа, относительное удлинение 810%, модуль упругости при изгибе 712 МПа, температура плавления 127°C, теплостойкость по Вика – 115°C, показатель текучести расплава (ПТР) – 5,1 г/10 мин., степень кристаллическости – 75%.

Везувиан – желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Встречается везувиан в виде плотных или лучистых агрегатов. В данном случае в качестве наполнителя используется Везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава:



Диоксид титана (TiO₂) – это бесцветное твердое кристаллическое вещество. Несмотря на бесцветность, в больших количествах диоксид титана чрезвычайно эффективный белый пигмент, который широко применяется в различных областях, в том числе и при производстве изделий из полимеров.

Везувиан вводили в расплав СЭГ на вальцах при температуре 170°C. Для исследования физико-механических свойств полимерных композитов их подвергали прессованию при температуре 190°C. Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения и модуля упругости при изгибе наполненных композитов.

Температуру плавления определяли на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдеи, а теплостойкость по методу Вика.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

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

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемый сополимер этилена с гексеном (СЭГ) на самом деле является одним из разновидностей линейного полиэтилена низкой плотности ЛПЭНП, который успешно применяется для получения преимущественно таких экструзионных изделий, как пленки и трубы. Благодаря сочетанию ценного комплекса свойств этот полимер находит широкое применение для получения не только экструзионных, но и литьевых конструкционных изделий. Поэтому при разработке нанокompозитного материала на его основе мы, прежде всего, исходили из того, чтобы, помимо улучшения прочностных характеристик, он сохранял бы свою основную технологическую особенность – удовлетворительную текучесть расплава, необходимую для переработки методами экструзии и литья под давлением. В процессе механо-химического синтеза и исследования полимерных нанокompозитов одним из важных моментов являлось установление закономерности изменения свойств в зависимости от типа и концентрации наполнителя. Проведение исследований в таком направлении позволяет осуществить всесторонний анализ закономерности изменения свойств и тем самым максимально приблизиться к выбору оптимальных условий для их механо-химической модификации.

В данном случае в качестве объекта исследования нами был выбран природный минерал везувиан, который, как будет показано ниже, относится к числу перспективных наполнителей полиолефинов. В качестве структурообразователя использовали двуокись титана (TiO₂). Выбор рассматриваемых компонентов смеси основывался на необходимости выявления их селективного влияния на свойства полиолефинов и совместного воздействия на комплекс важнейших характеристик нанокompозитов. Использование наночастиц в качестве наполнителя открывает возможность глубже понять те процессы, которые проходят на границе раздела микрофаз. Межфазное взаимодействие в граничных областях полимер-минерал является ответственным за формирование основных физико-механических свойств нанокompозитов [10].

В таблице 1 приводится зависимость разрушающего напряжения, модуля упругости на изгиб, относительного удлинения и ПТР нанокompозитов от концентрации везувиана. Как видно из этой таблицы, увеличение концентрации наночастиц везувиана (размер наночастиц – 17–110 нм) в составе СЭГ до 2,0% масс. сопровождается повышением разрушающего напряжения от 37,4 до 39,3 МПа. Максимальное значение разрушающего напряжения достигается при 5,0% масс. содержании наночастиц везувиана и составляет 41,5 МПа. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя свыше 5,0% масс. приводит к закономерному снижению разрушающего напряжения. При этом модуль упругости при изгибе постоянно увеличивается с повышением концентрации везувиана.

Согласно данным, приведенным в таблице 1, даже введение в состав СЭГ 2,0% масс. везувиана приводит к незначительному повышению относительного удлинения. Иными словами, при минимальной концентрации везувиана в составе СЭГ (2,0% масс.), последний, подобно структурообразователю, способствует улучшению одновременно прочности и относительного удлинения нанокompозита. Структурообразующий эффект выражается в образовании еще в расплаве композита гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе охлаждения становятся гетерогенными центрами кристаллизации, способствующими формированию мелкосферолитных образований. В этом случае достигается значительное улучшение деформационно-прочностных характеристик композитного материала. По мере увеличения концентрации наполнителя свыше 2,0% масс. наблюдается закономерное снижение относительного удлинения нанокompозитов. Интерпретируется это тем, что в композите процесс кристаллизации и роста сферолитов сопровождается вытеснением определенной части наполнителя, не участвующей в образовании гетерогенных центров зародышеобразования, в межсферолитную аморфную область. Эта область, как известно, характеризуется «проходными» цепями макроцепей, которые принимают одновременное участие в процессе формирования множества сферолитных структурных образований [11]. Полагаем, что по мере вытеснения частиц наполнителя в аморфную область, их концентрация там достигает такого предела, при котором происходит блокирование конформационной подвижности проходных цепей, способствующее снижению относительное удлинение нанокompозита. И чем больше частиц наполнителя концентрируется в межсферолитном пространстве, тем ощутимее становится их влияние на величину относительного удлинения образцов, вплоть до их хрупкого разрушения [12].

Отличительная особенность нанокompозитов заключается в том, что в сравнении с обычными мелкодисперсными наполнителями введение соизмеримых с агломератами макроцепей наночастиц, оказывает несколько иное влияние на процесс формирования их структуры и свойств. Улучшение свойств нанокompозитов при небольшом содержании наночастиц (до 5% масс.) интерпретируется тем, что они взаимодействуют между собой и с матрицей иначе, чем крупные частицы. Расстояние, на котором происходит это взаимодействие, соизмеримо с размером самих частиц. По-видимому, чем меньше размер частиц наполнителя, тем сильнее под влиянием ван-дер-ваальсовских сил протекает процесс ориентации макроцепей полимерной матрицы на ее развитой поверхности. Именно эта особенность наночастиц открывает перспективные возможности варьирования структурой и свойствами композитных материалов, получаемых на их основе [13].

Наиболее важным обстоятельством является то, что с введением везувиана наблюдается существенный рост ПТР нанокompозитов в 1,2–2,6 раза по отношению к исходному СЭГ. Следует особо выделить, что с увеличением концентрации наполнителя до 20% масс. величина этого показателя постоянно повышается до 13,2 г/10 мин. Только при 30% масс. содержания везувиана величина ПТР несколько снижается до 11,3 г/10 мин. И все равно – величина ПТР остается намного выше, чем у исходной полимерной матрицы. Что касается значения ПТР, то наблюдается некоторое возрастание величины этого показателя с ростом концентрации наполнителя. Такое увеличение ПТР противоречит общепринятым представлениям, согласно которым с увеличением концентрации наполнителя, как правило, вязкость расплава возрастает, а текучесть расплава снижается. Складывается такое впечатление, что везувиан ведет себя не только как природный минеральный наполнитель, но и как агент смазки.

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭГ и везувиана (размер наночастиц – 17–110 нм).

№№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10 мин.
1	СЭГ	37,4	810	712	5,1
2	СЭГ + 2% vz	39,3	820	718	6,4
3	СЭГ + 5% vz	41,5	650	732	8,5
4	СЭГ + 10% vz	37,6	210	756	9,7
5	СЭГ + 15% vz	35,1	105	794	11,1
6	СЭГ + 20% vz	33,5	75	823	13,2
7	СЭГ + 30% vz	31,0	35	844	10,6

vezuvian – vz

Рентгенфазовый анализ структуры и состава везувиана показал, что в нём содержится 9,3% масс. каолинита или наноглины, для которой характерна слоистая структура. Согласно имеющимся литературным данным в межслоевом пространстве наноглины могут содержаться полярные обменные жидкости, глицерин или поверхностно активные вещества, которые в процессе переработки на вальцах могут мигрировать в полимерную матрицу с последующим улучшением текучести расплава. Механизм этого процесса заключается в том, что в процессе смешения и термомеханического воздействия на расплав нанокompозита макроцепи полимерной матрицы интеркалируют в межслоевое пространство наноглины, в результате чего происходит их разрушение (экслоирование) на еще более мелкие частицы, с последующим выделением вышеуказанных жидкостей в дисперсную фазу [7, 13].

Для подтверждения этого предположения образцы везувиана в отдельности промывали в горячей воде (при 80–90°C) в течение трёх часов и после сушки вновь вводили в состав СЭГ в количестве 10% масс. После отмытки в горячей воде концентрация наноглины в составе везувиана уменьшилась до 3,6% масс., а ПТР нанокompозита снизился соответственно от 9,7 до 4,5 г/10 мин. Полученные данные полностью подтверждают вышеотмеченное мнение о том, что основным фактором, влияющим на увеличение текучести расплава нанокompозитов, является наноглина, содержащаяся в составе везувиана.

В условиях промышленного производства нанокompозитов на основе СЭГ и везувиана могут возникнуть проблемы, связанные с необходимостью установления влияния размера частиц наполнителя на их основные эксплуатационные свойства. И потом, необходимо располагать данными, подтверждающими качественное

преимущество нанокompозитов в сравнении с обычными дисперсно наполненными полимерными системами. В связи с этим нами был проведен комплекс исследований по изучению влияния размера частиц везувиана на физико-механические свойства композитов на основе СЭГ, результаты которых сведены в таблицу 2. В качестве объекта исследования использовали везувиан со следующим размером частиц: 350–840 нм, 1420–2000 нм, 2210–4430 нм. Как видно из таблицы 2, в зависимости от размера частиц наполнителя композиты на основе СЭГ + везувиан претерпевают довольно ощутимые изменения. Из сопоставительного анализа полученных данных можно установить, что с увеличением размера частиц везувиана наблюдается общая тенденция к снижению их деформационно-прочностных характеристик.

В отличие от нанокompозитов, максимальные значения разрушающего напряжения достигаются при 10% масс. наполнении везувиана. Причем с увеличением концентрации везувиана влияние размера его частиц на свойства становится еще более заметным. Есть основание полагать, что введение грубодисперсных частиц везувиана в состав полимерной матрицы будет способствовать разрыхлению кристаллической структуры СЭГ и тем самым ухудшению их деформационно-прочностных свойств. В сравнении с нанокompозитами повышение концентрации наполнителя сопровождается существенным снижением относительного удлинения композитов.

Известно, что TiO_2 относится к числу структурообразователей пластических масс, введение которых в состав полимерной матрицы сопровождается некоторым улучшением их деформационно-прочностных характеристик [14]. Это обстоятельство интерпретируется так, что TiO_2 проявляет свойства структурообразователя, способ-

Таблица 2. Влияние концентрации и размера частиц везувиана на физико-механические свойства композитов на основе СЭГ.

№№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.
1	<u>СЭГ + 2% vz</u>				
	350–840 нм	38,3	500	700	6,5
	1420–2000 нм	37,0	480	712	5,8
	2210–4430 нм	35,5	430	696	5,8
2	<u>СЭГ + 5% vz</u>				
	350–840 нм	39,0	335	724	8,5
	1420–2000 нм	37,6	280	711	7,9
	2210–4430 нм	36,3	255	705	7,0
3	<u>СЭГ + 10% vz</u>				
	350–840 нм	39,5	170	750	9,7
	1420–2000 нм	38,4	155	746	9,1
	2210–4430 нм	37,7	125	731	8,3
4	<u>СЭГ + 20% vz</u>				
	350–840 нм	33,3	40	813	12,4
	1420–2000 нм	32,6	35	802	11,8
	2210–4430 нм	29,8	35	788	10,5
5	<u>СЭГ + 30% vz</u>				
	350–840 нм	23,4	20	827	10,1
	1420–2000 нм	22,8	20	830	10,2
	2210–4430 нм	22,8	10	798	9,4

Таблица 3. Влияние концентрации TiO_2 на физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭГ+ 5%масс. везувиан

№№	Концентрация TiO_2 в составе нанокompозита, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.
1	0	41,5	650	732	8,5
2	0,2	41,7	650	738	8,2
3	0,4	42,1	650	745	8,8
4	0,6	42,3	680	760	8,1
5	0,8	43,1	700	795	8,3
6	1,0	43,1	700	800	7,8
7	1,2	43,0	690	800	8,0

ствуя тем самым формированию мелкосферолитной структуры, которая, как известно, благоприятно сказывается на снижении дефектности в кристаллических областях полимерной матрицы. В связи с этим представлялось интересным изучить совместное влияние TiO_2 и везувиана на физико-механические свойства композиционного материала на основе СЭГ. Для этого в таблице 3 приводятся результаты исследования влияния концентрации TiO_2 на свойства нанокomпозитных материалов полученных на основе СЭГ + 5% масс. везувиана. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что с повышением концентрации TiO_2 до 1,2 %масс. наблюдается изменение свойств образцов по определенной закономерности. В частности, установлено, что с увеличением концентрации TiO_2 до 0,8% масс. наблюдается заметное улучшение прочностных характеристик и относительного удлинения нанокomпозитов от 650 до 700%. ПТР образцов практически не претерпевает изменений. При концентрации TiO_2 свыше 0,8% масс. свойства практически не изменяются. Следовательно, введение TiO_2 свыше 0,8% масс. нецелесообразно, так как уже не приводит к какому-либо заметному улучшению рассматриваемых свойств. Поэтому на основании полученных экспериментальных данных полагали, что оптимальные результаты в составе нанокomпозита достигаются при содержании TiO_2 равном 0,8% масс.

Таким образом, с учетом вышеизложенного можно констатировать, что использование природного минерала Азербайджана – везувиана в качестве наполнителя полиолефинов, в частности сополимера этилена с гексеном, открывает перспективную возможность получения на их основе нанокomпозитов с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. Относительно высокое значение ПТР нанокomпозитов позволяет осуществлять их переработку методами литья под давлением и экструзии для получения высококачественных тонкостенных конструкционных изделий.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304с.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. «Химия и физика полимеров». М.: ВШ, 1988, 312 с.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). // Пластические массы. 2016, №1–2, с.49–57.
5. Осипчик В.С., Нестеренкова А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена.// Пластические массы. 2007. №6. с. 44–46.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. // Высокомолекул.соед.2006, т.48, №8Б, с.1541–1544.
7. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы. 2007. №10. с.32–41.
8. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. // Пластические массы, 2013, с.27–32.
9. Кодолов В.И., Хохлаков 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.
10. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Мамедли У.М. Физико-механические свойства нанокomпозитов на основе блок-сополимера пропилена этиленом.// Журнал «Химические Проблемы», 2017, (15), №2, с.167–173.
11. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. //Высокомолекул.соед.2006, т.48, №8Б, с.1541–1544.
12. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. // Пластические массы, 2013, №10, С.6–8.
13. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С. Реологические свойства композитных материалов на основе рандом полипропилена и везувиана. // Перспективные материалы. Москва. 2017, №4, с.35–47.
14. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Osipchik V.S., Kahramanly J.N. The role of structurants in the process of formation of structure and properties of polymer composites based on random polypropylene and mineral fillers. // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, №1, p.44–49.

Возможности создания огнестойких, термоупрочняемых и термопластифицируемых при 250°C эпоксидно-композитных пластмасс с микродисперсиями SiC, TiN и цемента

Opportunities to create fire-resistant, heat-hardened and thermoplastic at 250°C epoxy-composite plastics with microdispersions of SiC, TiN and cement

Д.Л. СТАРОКАДОМСКИЙ

D.L. STAROKADOMSKY

Институт Химии Поверхности им.акад. А.А.Чуйко, НАН Украины, г. Киев
Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

km80@ukr.net

Приведены новые данные о влиянии на практически важные свойства эпоксидного полимера ряда упрочняющих наполнителей. Выявлены возможности к существенному повышению микротвёрдости – в 1,5–2 раза, модуля при изгибе (в 1,4–1,7 раза), прочности при сжатии (для SiC), стойкости к истиранию и химстойкости (в азотной кислоте и ацетоне/этилацетате). При этом, существенно возрастает термостойкость композиций и их прочностных свойств. Это проявляется в эффектах упрочнения (сравнительно с ненаполненным аналогом) и пластификации таких композитов после деструктирующих обычных полиэпоксиды температур (200–300°C). Данные эффекты не освещены в литературе и названы автором «эффектами термоупрочнения и термопластификации эпоксикомпозитных пластических масс».

Ключевые слова: эпоксидный композит, прочность, микротвёрдость, термостойкость, усадка, диаграммы, набухание в ацетоне, азотной кислоте, термоупрочнение, термопластификация.

New data on the effect of a SiC and TiN fillers on the practically important properties of epoxy polymer are presented. The possibilities for a significant increase in microhardness – 1.5–2 times, bending modulus (1.4–1.7 times), compressive strength (for SiC), abrasion resistance and chemical resistance (in nitric acid and acetone/ethyl acetate) are established. At the same time, the thermal stability of the compositions and their strength properties is substantially increased. This is manifested in the effects of strengthening (compared with the unfilled analogue) and plasticization of such composites after temperatures that destroy the ordinary polyepoxides (200–300°C). These effects are not covered in the literature and are named by the author as “effects of thermal strengthening and thermoplasticization of epoxy composites”.

Keywords: epoxy composite, strength, microhardness, heat resistance, shrinkage, diagrams, swelling in acetone, in nitric acid, thermo-strengthening, thermo-plasticization.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-40-43

Введение

Эпоксидная смола – олигомер с концевыми эпоксидными группами, как правило, отверждаемая аминами и ангидридами. Её изобретение русскими химиками Дианиным и Прилежаевым [1] дало начало применению эпоксидных полимеров. Из десятков видов таких смол наибольшее применение получила смола, называемая ЭД-20 у нас (в СССР, а затем в СНГ) и имеющая разные торговые марки за рубежом (Epoxy520, DER33, Raseen и др.). Её популярность обусловлена способностью превращаться в прочную долговечную пластмассу буквально в домашне-дорожных условиях, притом от применения самых доступных наполнителей (песок, глина, каменная крошка, стружки и др.) она нередко лишь укрепляется. Её распространение сдерживается специфичностью использования (нужны навыки смешивания с отвердителем), ядовитостью отвердителей (сама жидкая смола тоже считается не-полезной), необходимостью полной просушки и обезжиривания склеиваемых поверхностей и другими неудобными требованиями.

Как известно, современные представления о структуре наполненных полимеров предусматривают существование уплотнённых граничных слоёв у поверхности частиц наполнителя, плюс разрыхленный (ослабляющий) слой толщиной в десятки микрон [2]. Способность наполнителя к усилению также связывают с образованием цепочек, каркасов, агрегатов и других собственных структур наполнителя.

Наполнение эпоксидов цементом, карбидами, нитридами и другими порошками с высокой удельной прочностью – первое, что «приходит в голову» для получения упрочнённых композитов. На

бытовом уровне давно известны эффекты усиления цементов полимерной составляющей (сейчас это эпоксиды, силоксаны и акрилаты) или, наоборот, усиления полиэпоксиды наполнением. Наполнение же порошками карбидов и нитридов давно привлекает промышленников и исследователей [4–7]. Структура этих дисперсий позволяет предположить усиление полимеров после наполнения.

Методы и реактивы

Прочностные испытания проводили следующим образом:

Прочность при сжатии – с учётом ГОСТ, на образцах-цилиндрах диаметром 6,5 мм и высотой 11±1 мм, на прессе «Луис Шоппер». Модуль определялся согласно ГОСТ (с расчетом по прямому участку кривой нагружения).

Прочность при изгибе – с учётом ГОСТ, на пластинках размером 1×5×0,2 см, на машине ДИ-1. Модуль определялся согласно ГОСТ (с расчетом по прямому участку кривой нагружения)

Микротвёрдость по Роквеллу – на микротвердомере ПИМ, с определением силы вдавливания стальной полусферы до глубины 10–50 мкм.

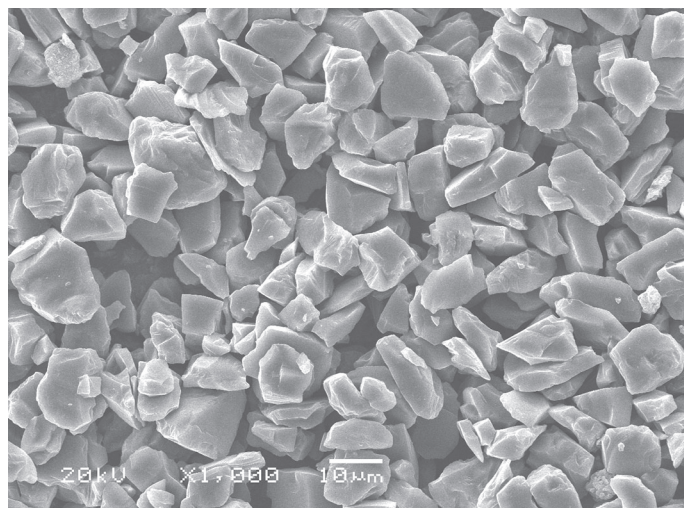
Истирание – по массе истёртого композита после 60 проходов по 20 см на наждаке Р60. Фактическая стойкость – величина, обратная массе истирания X , к тому же должна учитывать разницу в плотности материалов. Поэтому фактическую стойкость к истиранию определяли по формуле $I = \rho/X\rho_0$ (ρ/ρ_0 – соотношение плотностей композита и 0% – полимера, X – масса истёртого композита, мг).

Адгезия при отрыве – согласно ГОСТ, на стальных грибах площадью 5 см², на машине УММ.

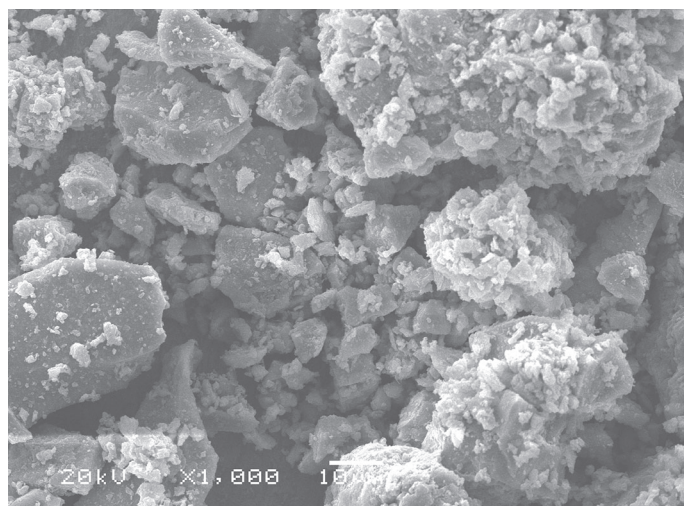
Микроскопия образцов проведена на рентгено-анализаторе GEOL.

Термограммы получали на дериватографе «ЭрденПаулич» в режиме: навеска 100,3 мг, чувствительность – 100 мг, ТГ-500, ДТГ-500, ДТА-250, скорость нагрева 10°/мин.

Морфология композитов согласно микроскопии



SiC исходный (сухой)



Полимер с 50 мас% SiC

Рис. 1. СЭМ порошка карбида кремния и его композита с эпоксидным полимером.

Из СЭМ-фото видно, что исходный SiC как наполнитель представляет «щебнеобразную массу» частиц с признаками кристаллических структур (заострённые края, ровные грани, прямые углы) и размерами 10 ± 5 мкм. После попадания в смолу и отверждения е1, мы наблюдаем увеличенные или уменьшенные частицы и агломераты, размер которых может превышать 30–40 мкм. Но в основном имеются структуры размером 20 ± 5 и очень мелкие 4 ± 2 мкм (группирующиеся вокруг крупных). Можно заключить, что эпоксидная смола оказывает воздействие на размер и структуризацию частиц наполнителя, который, в свою очередь, сравнительно равномерно группируется агломератами. Такой способ расположения позволяет обычно наполнителю играть усиливающую роль за счёт создания собственного каркаса в полимере.

Термостойкость композитов

Рост термостойкости после наполнения проявляется в заметном росте огнестойкости – в 1,5–2 раза (с 1,3 до 2 или 3 секунд, табл. 1).

Таблица 1. Огнестойкость композитов по времени возгорания от открытого огня (в скобках – характер разгорания).

0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,3 (легко)	2 (легко)	3 (трудно)	2 (легко)

Вместе с тем, сравнение термограмм не выявляет кардинальных изменений в температурах деструкции образцов после введения карбида кремния (рис. 2). Так, кривые ДТГ практически идентичны, в том числе температура минимума (300°С). Температура начала активной деструкции (заметный спуск кривой ТГ) даже снижается после наполнения (250°С, а у 0%-полимера – 300°С),

а при 10% потери массы не изменяется (300°С). Существенно различаются лишь кривые ДТА (кривая изменений температуры). Максимумы ДТА у наполненной чуть выше, чем у 0%-полимера (что может говорить о малозначимом росте термостойкости). Различия в потерях массы (98% у ненаполненного и 55% у SiC 50%) понятны, поскольку карбид не горит.

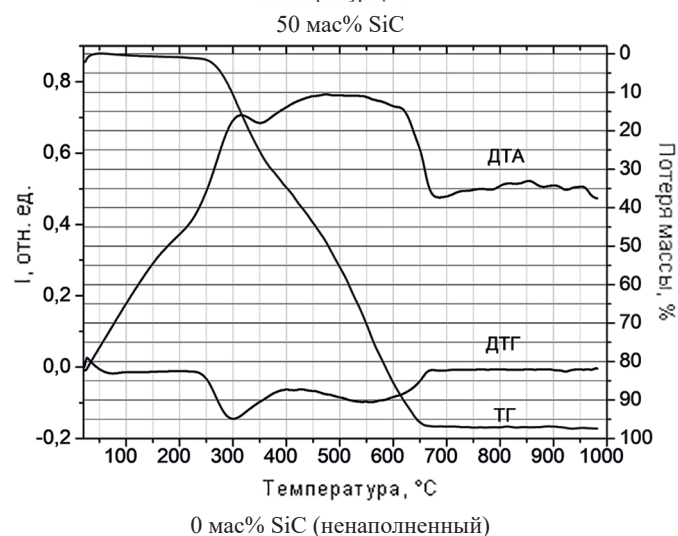
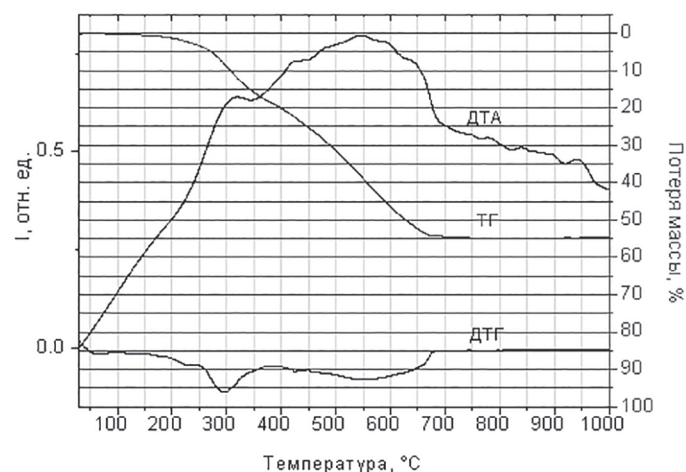


Рис. 2. Термограммы композита с карбидом кремния (SiC 50%) и ненаполненного (0%).

Микротвёрдость композитов при разных терморегимах.

Пример термо-пластификации.

Карбиды и нитриды – тугоплавкие материалы и склонны к повышению сопротивляемости полимеров при повышенных температурах или после термообработки (что подтвердил рост огнестойкости, табл. 1). Несмотря на малозначимое влияние данных наполнителей на классическую термостойкость (что выявил метод ДТА/ДТГ), много интересного можно получить при анализе прочности по-разному прогретых образцов.

Термо-прочность композитов хорошо прослеживается на примере микротвёрдости. Как видим, ненаполненный полимер (Н, табл. 2) при мягкой термообработке (55°С) очень пластичен и способен выдерживать внедрение стального пуансона вплоть до предельных глубин (50 мкм и далее). При этом нагрузка микротвёрдости возрастает со 100 до 350–400 Н.

При мягкой термообработке, наполненные составы имеют на 30–50% высшую микротвёрдость чем у Н-полимера. Они в отличие от Н-полимера не отличаются пластичностью, и, как правило, хрупко разрушаются при погружении пуансона свыше 20–30 мкм. Лишь образец с нитридом титана TiN обладает высокой пластичностью при наивысшей микротвёрдости (табл. 2).

Положительное действие наполнителей заметно после жёсткой термообработки (250°С), когда 0%-образец сохраняет микротвёрдость (табл. 2), но теряет пластичность, обугливаясь. Максимальное погружение без растрескивания в этом случае составляет не 50 мкм и более, а лишь 30–40 мкм.

Наоборот, композит с SiC после 250°С приобретает значительную пластичность при сохранении (даже некотором повышении)

показателей микротвёрдости. То же, хотя в меньшей мере, можно сказать о смеси SiC/Zement. То есть композиты с SiC дают более высокую микротвёрдость, чем 0%-полимер, при этом они намного более термостойки, чем 0%-полимер.

Таблица 2. Микротвёрдость наполненных композитов, при разных терморежимах. Курсивом обозначается замер, при котором или до которого образец деформировался. Обозначения разрушения образцов: Х – хрупко разрушился, Т – треснул.

	Микротвёрдость 10–50 мкм погружения, Н				
Мягкая терм. 55°C 5 ч	10	20	30	40	50 мкм
Н (нет наполнения)	100	150	230	310	380
SiC	150	210	300 (X)	420(X)	550(X)
SiC/Zement	200	250	300 (X)	X	
TiN	200	270	350	440 (Т)	550(Т)
После 250°C 1 час					
Н	80	170	250	330(X)	X
SiC	100	210	330	430	530
SiC/Zement	100	200	290	390	450(X)
TiN	90	180	300	370	460

Композит с TiN изначально (после 55°C) более твёрд, чем 0%-полимер (на 30–50%, в зависимости от глубины погружения). Но он намного хрупче, трескаясь, как правило, при 30–40 мкм погружения. После же 250°C его пластичность заметно повышается, что, однако, сопровождается падением микротвёрдости (но она остаётся более высокой, чем для 0%-полимера). То есть при любой термообработке композит с TiN даёт более высокую микротвёрдость, чем 0%-полимер. При этом он также намного более термостоек (выдерживает 250°C прогрева), чем 0%-полимер.

Практически немаловажным следствием наполнения можно считать снижение усадки (табл. 3).

Таблица 3. Усадка (мм) цилиндрических образцов высотой 12 мм.

0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,5	0,8	1	1

Прочность при изгибе и сжатии (пример термо-упрочнения).

Эпоксидная пластмасса в плане изгиба консервативна и «не любит» мелкодисперсных добавок, которые чаще всего снижают прочность при изгибе. Не стал исключением и наш случай (что видно из табл. 4). К счастью, влияние SiC и TiN на изгиб не во всём ослабляющее: модуль при изгибе всё же способен существенно повышаться после наполнения – в 1,4–1,7 раз. Из данных видно, что наиболее желательное введение чистых SiC и TiN без дешёвых добавок, поскольку разбавление цементом даёт рост модуля менее чем в 1,4 раза (опуская его до уровня композитов с чистым цементом).

Таблица 4. Прочность при изгибе образцов.

	Прочность σ , кг/мм ² (% к σ для ненап.)	Модуль *10 ³ , кгс/см ²
Н (0%-полимер)	10,4 (100%)	18,5 (100%)
SiC	–	32,0 (173%)
SiC/Zement	5,3 (51%)	25,0 (135%)
TiN	6,6 (64%)	28,0 (157%)

Таблица 5. Прочность (усреднённая нагрузка разрушения и модуль при сжатии и истирании. В индексе – максимально полученная нагрузка для данной серии испытаний).

	Истир. X, мг	Фактич. стойкость к истиранию $T = \rho/X\rho_0$	Нагрузка сжатия (% к Н) и модуль $E*10^5$ (% к Н)	Нагрузка сжатия после 250°C.
Н (0%)	100	0,010 (100%)	430 ⁴⁵⁰ (100%), $E = 15,6$ (100%)	340 (100%)
SiC/Ц	120	0,013 (130%)	430 ⁴³⁰ (100%), $E = 17,7$ (113%)	390 (115%)
SiC	130	0,012 (120%)	470 ⁵⁰⁰ (109%), $E = 16$ (103%)	–*
TiN	140	0,013 (130%)	370 ⁴²⁰ (86%), $E = 14$ (90%)	350 (103%)

* – имеются лишь оценочные данные, говорящие о незначительном снижении показателя после 250°C.

Не менее консервативен эпоксидный пластик и в плане прочности при сжатии. В нашей практике пока не удавалось повысить её добавлением нано- и микродисперсий выше, чем на 40%, и подобные проблемы (судя по публикациям) испытывают и другие исследователи. Из данных таблицы 5 видно, что сравнительно заметное повышение прочности сжатия С возможно лишь при наполнении чистым карбидом кремния – порядка 10% роста (109% для S_{cp} и более 111% для максимально полученного С). Некоторое повышение прочности или модуля возможно и для смешанного наполнителя SiC/Цемент – например, по максимальному С. Отметим обнаруженный для этих композитов эффект, названный мной «термо-упрочнением» [8]: после жёсткой термообработки наполненные композиты остаются более стойкими, чем ненаполненный аналог. То есть налицо рост термостойкости композитной прочности после введения SiC/Цемент и TiN.

Некоторую информацию о действии наполнителя дают диаграммы «нагрузка-деформация». Ненаполненный разрушается пластично – сминается с обозначением предела пластичности и предела окончательного разрушения. Разрушение при сжатии для случая наполнения чистым SiC – строго упругое, без признаков пластичности – в отличие от высокопластичного ненаполненного. Разрушение наполненных SiC и TiN всегда шло по диагонали Чернова-Людерса. Примерно так разрушаются и композиты с SiC и цементом (25 мас% и 25 мас%), но с преобладанием продольных трещин. На диаграммах сжатия это отражается изменением кривой с двугорбой на одногорбую.

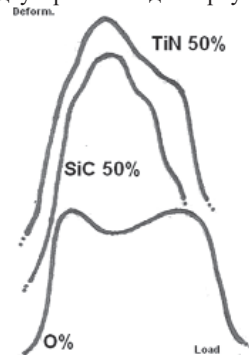


Рис. 3. Диаграммы сжатия композитов.

После наполнения вполне ожидаемо растет и стойкость Т к истиранию (табл. 5), хотя и не так существенно, как в случае наполнения абразивными порошками.

Такой же перспективный усилитель как нитрид титана привел к заметному падению обоих показателей С и Х до уровня 70–85% от показателей для ненаполненного. Характер разрушения после добавления TiN (по диагонали Чернова) здесь говорит о перестройке структуры композита, делающей разрушение упругим (как в случае с SiC и цементом). Правда, заметно, что TiN всё же оставляет композиту некую пластичность (в отличие от SiC) – из диаграммы (рис. 3) мы видим подобие второго порога («горба») разрушения.

Набухание и стойкость в агрессивных средах.

А. Набухание в 25%-й HNO₃.

Набухание в разбавленной HNO₃, как известно [3], не описывается классической кривой. Набухание полиэпоксида в неконцентрированной азотной кислоте проходит как минимум через две последовательные стадии. Это видно и из кривых набухания: первый период активного набухания заканчивается в 5–10 дней или ранее (для состава с SiC). После 5–15 дней стабилизации (квазинасыщения) начинается второй этап, который также завершается «выходом кривой на плато» на 30–40-й день выдержки (или позже, как для TiN).

Можно видеть – ненаполненный образец начинает набухать активнее всех и раньше всех (кроме состава с SiC). Уже к четвертому дню его степень набухания Q стабилизируется на уровне 4%. К такому показателю наполненные образцы подходят лишь спустя 3–4 недели. В дальнейшем лишь образец с TiN теряет стойкость, стремительно набухая (с признаками разложения в виде пузырьков) спустя месяц выдержки. Остальные наполненные образцы, в отличие от Н-полимера, демонстрируют устойчивость к набуханию, не выводя показатель степени за пределы 5%.

Можно заключить, что наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – особенно в начальный (до 3 недель) период выдержки.

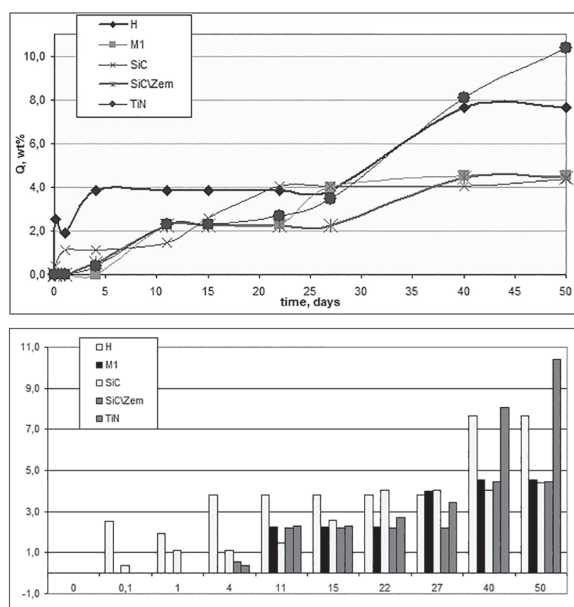


Рис. 4. Кривые и гистограмма набухания в 25% HNO_3 .

Б. Набухание и деструкция в ацетон:этилацетате.

Ацетон и его смесь с этилацетатом (известна как «жидкость для снятия лака для ногтей») наравне с хлоруглеродами выступают наиболее агрессивной средой для полиэпоксидов.

Из визуальной оценки выдержанных всего 1 день образцов видно, как быстро и деструктивно влияет смесь на Н-полимер. Наполнение, однако, позволяет кардинально решить проблему деструкции, оставляя композиты цельными даже после длительной выдержки в ацетон-этилацетате. Лишь в случае с TiN образец имел незначительные отколы после 1 дня выдержки (рис. 5). При этом заметно снижается и степень набухания Q . Для всех образцов имеем подобный вид кривых набухания – максимум при 1 дне выдержки сменяется снижением Q (вероятно, вследствие усиления обратного процесса – вымывания). Как видим, все наполнители (помимо препятствия развалу образца в ацетоне) позволяют существенно снизить активность набухания в первые часы и дни выдержки.

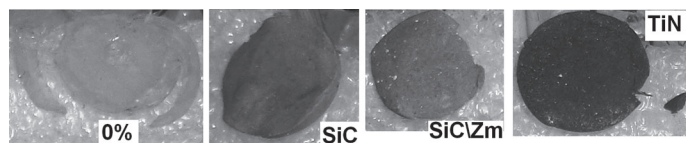


Рис. 5. Вид образцов после 1 дня выдержки в смеси ацетон – этилацетат. Слева направо – ненаполненный (деструктировал); образцы: с 50% мас. SiC; SiC/цемент; TiN (частично деструктировал).

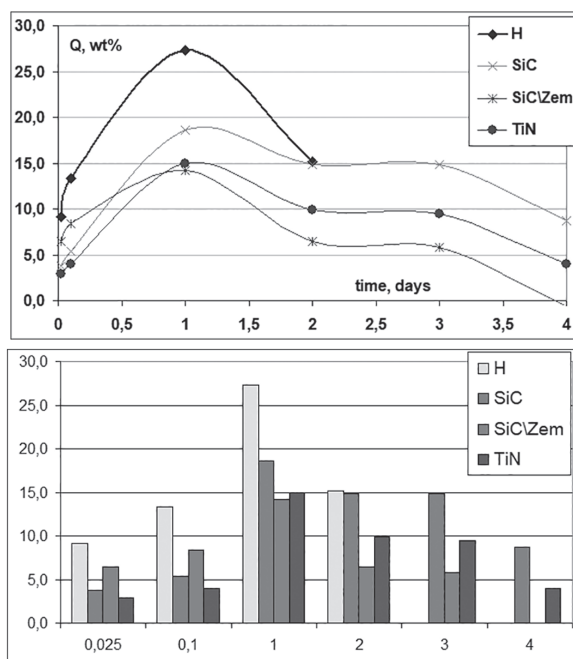


Рис. 6. Кривые и гистограмма набухания в ацетон-этилацетате.

Выводы

1. Введение карбида кремния и нитрида титана в эпоксидную смолу позволяет получать седиментационно-стойкие хорошо формируемые и отверждаемые с уменьшенной усадкой массы.

2. Метод ДТА не выявляет существенных изменений в интервалах термоокислительной деструкции после наполнения. Вместе с тем, обнаружено положительное влияние наполнителей на огнестойкость композитов.

3. Наполнение позволяет заметно (в 1,3–2 раза) повысить микротвёрдость композитов, но при этом заметно растёт их хрупкость. Жёсткая термообработка (250°C) выявляет дополнительный резерв упрочнения наполнением, делая их пластичными (в то время как ненаполненный полимер охрупчивается). Этот эффект назван термопластификацией.

4. Прочность при изгибе существенно (в 1,6–2 раза) падает после наполнения. При этом также существенно возрастает модуль упругости, особенно в случае наполнения карбидом кремния (в 1,73 раза). Практически это означает получение менее прогибающихся под нагрузкой композитов, которые, однако, трескаются при меньших нагрузках, чем ненаполненный полимер.

5. Прочность при сжатии заметно зависит от наполнителя. Существенно падая для случая TiN, она заметно возрастает для SiC, а смесь SiC/Цемент её не изменяет. Модуль упругости несколько возрастает, а анализ диаграмм говорит о потере пластичности после наполнения (особенно для SiC). Интересным видится факт большей термопрочности (стойкости прочности сжатия к нагреву) после наполнения, в особенности смесью SiC/Цемент. Этот эффект назван термоупрочнением.

6. Наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – для всех в начальный (до 3 недель) период выдержки, а для SiC/Цемент – на всех стадиях. Отмечено кардинальное повышение стойкости к ацетону и этилацетату после наполнения (особенно для SiC/Цемент).

7. Результаты показывают малоперспективность в качестве общеусиливающего наполнителя TiN (он усиливает лишь некоторые характеристики), и высокую перспективность SiC и его композиций с водо-вязущими (на примере цемента М400).

Литература

1. Старокадомский Д.Л. Длинный век эпоксидки. / Наука и Жизнь, №1, 2018, С.66–71.
2. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, Наукова Думка, 1991. – 220 с.
3. Старокадомский Д.Л. Некоторые особенности набухания фотополлимерных композитов с различным содержанием высокодисперсного кремнезёма. // Пластические Массы. – 2008. – №2. – С.33–36.
4. Емелина О.Ю. Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники // Вестник Казанского технологического университета. 2014. С.128–130.
5. Poornima V., Pionteck J., Huczko A., Puglia D., Kenny J., Thomas S. Liquid rubber and SiC-nanofiber modified epoxy nanocomposites: volume shrinkage, cure kinetics & properties // Composite Science and Technology. 2014. Vol.102, P.65–73.
6. Каблов В.Ф., Лифанов В.С., Логвинова М.Я., Кочетков В.Г. Огнестойкие эпоксидные композиты, наполненные карбидом кремния. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С.10–17.
7. Золотарёва В.В., Григоренко Т.И., Кочергин Ю.С., Самойлова Е.Э. Влияние мелкодисперсных наполнителей (BN, SiO_2 , Cr_2O_3 , оми-акарб, железный порошок) на износ эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров. // Современные строительные материалы. 2013. №1(99). С.108–114.
8. Старокадомский Д.Л. Термоусиление и термопластификация. Способ усиления эпоксидной смолы цементом и наоборот. // Наука и Техника (официальный сайт журнала). – 2018.12. <https://naukatehnika.com/usileniya-czementa-epoksidnoj-smoloy.html>.

Надмолекулярная структура и термическая стабильность полиамидных композиционных пленок, содержащих полифторированный спирт

Supramolecular structure and thermal stability of polyamide composite films containing polyfluorinated alcohol

С.В. КУДАШЕВ¹, В.М. ШАПОВАЛОВ², А.М. ВАЛЕНКОВ³, И.М. ГРЕСЬ¹,
М.В. ОДИНЦОВА³, Л.В. ЧЕРНЫШЕВА³, Д.Л. ПОДОБЕД⁴
S.V. KUDASHEV¹, V.M. SHAPOVALOV², A.M. VALENKOV³, I.M. GRES¹,
M.V. ODINTSOVA³, L.V. CHERNYSHEVA³, D.L. PODOBED⁴

¹ Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd

² Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель

² Institute of mechanics of metal-polymer systems named after V.A. Belyi of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel

³ Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель

³ Gomel State Medical University, Gomel

⁴ Гомельский филиал ГУО «Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь», г. Гомель

⁴ Gomel branch of University of civil protection of the Ministry of emergency situations of the Republic of Belarus, Gomel

kudashev-sv@yandex.ru

Изучено влияние 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на надмолекулярную структуру поликапроамидных пленок и их устойчивость при повышенных температурах. Методами ИК-Фурье и масс-спектропии исследованы газообразные продукты термической деструкции полиамидных пленок, включающие оксиды углерода, воду, ϵ -капролактam, альдегиды и метанол. Методом термогравиметрии показано, что фторсодержащий полиамид обладает более высокой термической стабильностью.

Ключевые слова: фторполимеры, полиамид 6, полифторированные спирты, монтмориллонит, термическая устойчивость

The influence of 1,1,9-trihydroperfluorononanol-1 immobilized on montmorillonite nanoclay, supramolecular structure polycapraamide films and their stability at elevated temperatures.

The gaseous products of thermal degradation of polyamide films, including carbon oxides, water, ϵ -caprolactam, aldehydes and methanol, have been studied by FTIR and mass spectroscopy. The method of thermogravimetry shows that the fluorine-containing polyamide has a high thermal stability.

Keywords: fluoropolymers, polyamide 6, polyfluorinated alcohols, montmorillonite, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-44-46

Введение

Полимерные композиты на основе полиамида 6 (ПА-6), содержащие в качестве модификаторов поли- и перфторированные соединения (ППФС) характеризуются улучшенным комплексом потребительских свойств [1]. Однако использование микроколичеств данных модификаторов сопряжено с существенными технологическими трудностями их равномерного распределения по объему полимерной матрицы.

Перспективным методом введения малых количеств ППФС является применение высокодисперсных носителей (например, наноглин). В работах [2, 3] было показано влияние полифторированных спиртов $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-5$), иммобилизованных на монтмориллонитовом носителе или наноглине (НГ), на надмолекулярную структуру аморфно-кристаллических полимеров. Уникальная природа полифторалкильных групп, а также эффект анизотропии формы частиц НГ совокупно обеспечили возрастание механических свойств, гидролитической устойчивости, термо-, огне-, свето- и износостойкости, а также барьерных свойств полученных фторсодержащих полимерных композитов.

Цель настоящей работы – выяснение роли 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1 ($n = 4$), иммобилизованного на НГ, в формировании надмолекулярной структуры ПА-6 и влияние этого модификатора на термическую стабильность полученных фторсодержащих композиционных пленок.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы применяли порошок ПА-6 с размером частиц не более 200 мкм (ОАО «Гродно Азот», Республика Беларусь, ТУ РБ 500048054.009–2001) и относительной вязкостью $3,33 \pm 0,03$, полученный криогенным измельчением гранулированного продукта. Сушку ПА-6 проводили в конвекционной печи Snol 58/350 при температуре 90°C до содержания остаточной влаги 0,01% масс, которую определяли при помощи влагомера AGS50.

Используемый фторсодержащий модификатор представлял собой порошок в виде смеси трех основных фракций: 50–100 нм – 10% масс., менее 1 мкм – 80% масс., менее 10 мкм – 10% масс. Содержание полифторированного спирта в глине составляло 40,0% масс. Органоминеральный комплекс 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1 и монтмориллонита получали по методике [4].

Полимерные композиции готовили путем предварительного сухого смешения в течение 0,5 ч навесок ПА-6 и фторсодержащего модификатора в шаровой мельнице ВЛМ–2 с последующей экструзией с помощью одношнекового компьютеризированного экструзиографа Haake Rheocord 9000 (Германия). Температуры по зонам материального цилиндра составляли: 1 зона – 220°C; 2 зона – 230°C; 3 зона – 240°C; 4 зона (головка) – 250°C. Смешение проходило при постоянной скорости вращения шнека 80 об·мин^{–1} в течение 7 мин. Полученный жгут затем гранулировали. Из гра-

нулята экструдировали пленки толщиной ~ 150 мкм при помощи шелевой головки и каландров. Содержание фторсодержащего модификатора в полиамидных образцах составляло 0,5% масс.

Надмолекулярную структуру неориентированных полиамидных пленок изучали на сканирующем электронном двухлучевом микроскопе Versa 3D и атомно-силовом микроскопе Solver PRO с последующей количественной обработкой в программном комплексе Nova.

Дифрактограммы образцов регистрировали на автоматизированном дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии «на просвет». Параметры съемки: излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала $0,02^\circ$. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе Diffra.Eva и Topas.

Термические испытания полимеров проводили на синхронных термoанализаторах Netzsch STA 449F3, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром (Bruker), и Netzsch STA 449 C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром (QMS 403C Aeolos), позволяющих осуществлять анализ газообразных продуктов разложения. Масса исследуемых образцов составляла 34–36 мг при скорости их нагрева, равной $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Одним из направлений исследований в области термически стабильных материалов является установление взаимосвязи между термостойкостью полимера и его структурой (полиморфизм, степень кристалличности). Анализ публикаций свидетельствует о заметном изменении надмолекулярной структуры и термической стабильности ПА-6, при введении как поли- и перфторированных соединений [1, 5], так и монтмориллонита [6–8].

ПА-6 относится к числу легко кристаллизующихся гетероцепных термопластичных полимеров. Так, для него характерно несколько кристаллических форм (фаз): α -форма с плоской растянутой конформацией цепей типа «зиг-заг» и γ -форма, которая может быть представлена как структурой с водородносвязанными $\sim\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}\sim$ макромолекулами, лежащими в слоях, составленных из параллельных цепей («слоевое» строение), так и структурой, все цепи которой в пределах кристаллической области являются параллельными, а водородные связи образуют пространственную сетку («сетчатое» строение) [2, 3]. Как видно из табл.1, наполнение ПА-6 фторсодержащей НГ способствует изменению фазового состава полимера и перераспределению доли α -(моноклинной) и γ -полиморфных (псевдогексагональной) форм.

Таблица 1. Фазовый состав полимерных пленок по результатам профильного анализа дифрактограмм.

Образец полиамида	Содержание, %	
	α -фаза*	γ -фаза**
Исходный	40	31
Фторсодержащий композиционный	47	45

Примечание. Расчет по рефлексам (индекс): $^*\theta = 20,10^\circ$ (200), $24,03^\circ$ (002) и $24,70^\circ$ (202); $^{**}22,00^\circ$.

Таблица 2. Количественная оценка морфологических характеристик поверхности полимерных пленок по данным атомно-силовой микроскопии.

Образец полиамида	Средний диаметр сферолитов, нм	Высота сферолитов, нм
Исходный	9100	860–1800
Фторсодержащий композиционный	2800	85–640

Таблица 3. Результаты термической деструкции (термостатирование при 350°C в течение 2,5 ч, среда – аргон) полимерных пленок.

Образец полиамида	Потеря по массе Δm_1 до температуры изотермы, %	Наличие пика на первой производной ТГ сигнала ДТГ, $^\circ\text{C}$	Потеря по массе Δm_2 при выдержке 2,5 ч, %
Исходный	1,16	115,70	34
Фторсодержащий композиционный	0,14	–	27

Методом дифракции на малых углах установлено исчезновение базального малоуглового рефлекса $d_{001} = 1,25 \text{ нм}$, свидетельству-

ющее о дезинтеграции слоистой структуры фторсодержащей НГ и диспергировании ее наночастиц с иммобилизованным полифторированным спиртом в объеме полиамидной матрицы с формированием эксфолированного композита.

Морфология пленок была исследована методами электронной и атомно-силовой микроскопии. На микрофотографиях исходного ПА-6 отчетливо регистрируются сферолитные структуры, состоящие из фибрилл с толщиной в горизонтальной плоскости порядка 10–100 нм, а во фронтальной – 1–30 нм (рис. 1).

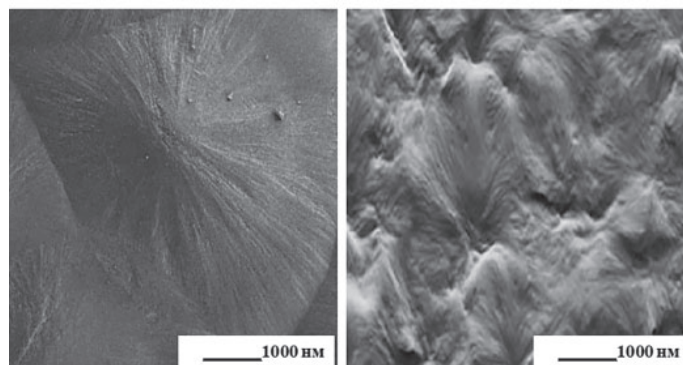


Рис. 1. Надмолекулярная структура полиамидных пленок по данным электронной микроскопии: (а) – исходная, (б) – фторсодержащая композиционная.

При введении 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на НГ, наблюдается реорганизация структуры поверхности полимера – диаметр сферолитов уменьшается, снижается их высота, а сами сферолиты становятся менее совершенными и более плоскими (табл. 2). Наряду со сферолитами обнаруживаются также глобулярные образования диаметром 60–110 нм.

Совокупность изменений в надмолекулярной структуре фторсодержащего композиционного ПА-6 приводит к повышению его термической стабильности (табл. 3, рис. 2), что обусловлено осложненной диффузией летучих продуктов деструкции через «лабиринтный» путь эксфолированных частиц НГ, обеспечивающих более эффективное рассеяние тепла, а также возможным участием электрофильных $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ радикалов, реагирующих с макрорадикалами, образующимися при термическом распаде полимерных цепей, приводя к обрыву радикальных процессов [2].

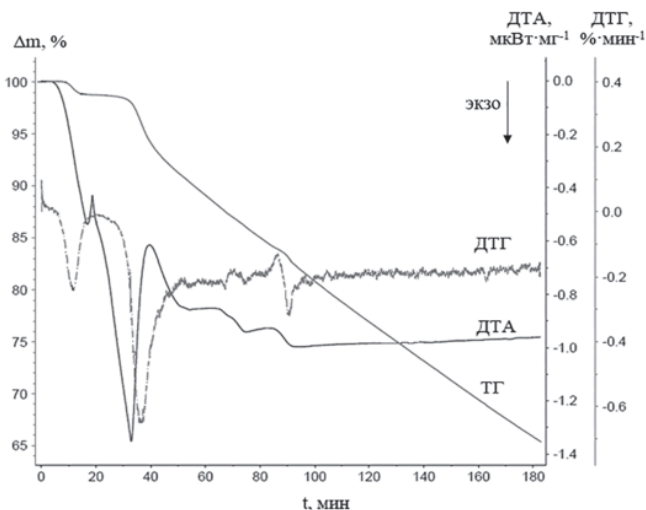


Рис. 2. Термический анализ исходной полиамидной пленки. Термостатирование при 350°C в течение 2,5 ч (среда – аргон). Δm – потеря массы образца, t – время деструкции.

Результаты термического анализа полимеров показали, что для исходной пленки ПА-6 до температуры выдержки характерна потеря массы 1,16 %. На кривой ДТГ присутствуют два пика: первый ($115,7^\circ\text{C}$) на 12-й минуте испытаний обусловлен десорбцией воды с поверхности образца, а второй ($365,5^\circ\text{C}$) на 37-й минуте – началом процесса термической деструкции. Для фторсодержащего композиционного ПА-6 до температуры выдержки характерна существенно меньшая потеря по массе 0,14%, что связано с гидрофобизирующим характером используемого 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на НГ.

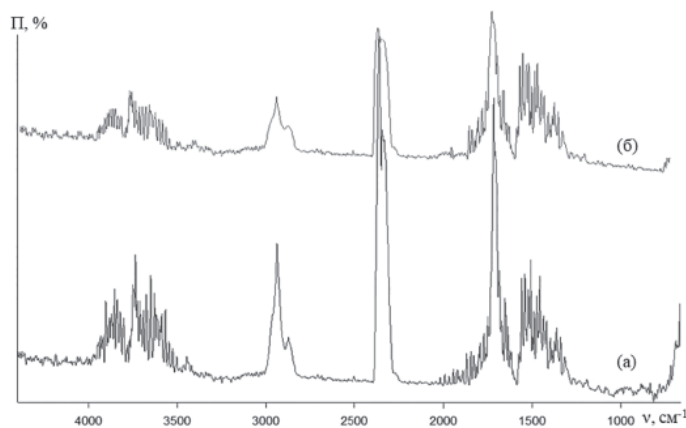


Рис. 3. ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термической деструкции полиамидных пленок: (а) – исходная, (б) – фторсодержащая композиционная. Термостатирование при 350°C, время нагрева 33 мин (среда – аргон). П – поглощение, ν – волновое число.

Совместное использование методов ИК- и масс-спектропии позволило осуществить анализ газообразных продуктов деструкции полимерных пленок при повышенных температурах. В ИК-Фурье спектрах идентифицируются интенсивные полосы поглощения воды (широкая полоса $\nu(\text{O-H})$ 3500–4000 cm^{-1}) и диоксида углерода ($\nu = 2350\text{--}2364$ cm^{-1}) (рис. 3). Линии очень слабой интенсивности $\nu = 2010\text{--}2102$ cm^{-1} относятся к монооксиду углерода.

Особо следует отметить характеристические полосы поглощения $\nu_s(\text{N-H})$ 3170–3210 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2874–2965 cm^{-1} , амид I $\nu(\text{C=O})$ 1640 cm^{-1} и $\nu(\text{C-N})$ 1425 cm^{-1} , соответствующие ϵ -капролактаму, образующемуся в результате процесса деполимеризации ПА-6 при повышенных температурах. Колебания с максимумом при 1719 cm^{-1} могут быть также отнесены к $\nu(\text{C=O})$ ацетальдегида и формальдегида. В целом, ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термодеструкции пленок ПА-6, как исходной, так и фторсодержащей композиционной, схожи, однако для модифицированного полимера наблюдается заметное ослабление относительной интенсивности указанных полос поглощения.

Данные проведенного качественного масс-спектрального анализа хорошо согласуются с данными ИК-Фурье спектроскопии по компонентному составу газовой смеси. Так, в процессе динамического нагревания исходного полимера в воздушной среде до 270°C в масс-спектре идентифицируются оксиды углерода и карбонильные соединения: $m/z = 14, 16, 18, 20, 28, 32, 34, 36, 40$ и 44 с относительной интенсивностью $I_{\text{отн}} = 100\%$, а также $m/z = 10$ ($I_{\text{отн}} = 3,11\%$), $m/z = 13$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 25$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 30$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 38$ ($I_{\text{отн}} = 4,97\%$), $m/z = 39$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$) и $m/z = 43$ ($I_{\text{отн}} = 3,11\%$). При изотермических испытаниях (среда – воздух) фторсодержащих композиционных пленок при 280°C в течение 3 ч с $I_{\text{отн}} = 100\%$ регистрируются вода ($m/z = 18$), метанол ($m/z = 32$), монооксид ($m/z = 28$) и диоксид ($m/z = 44$) углерода.

Заключение

1. Получены фторсодержащие полимерные композиции на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного 1,1,9-тригидроперфторнонанолем-1, с более высокой стойкостью (по сравнению с исходным полимером) в условиях термической и термоокислительной деструкции.

2. Установлено, что в полиамидной матрице происходит эксфолиация частиц фторсодержащей органоглины и формирование эксфолированного композита, что способствует перераспределению α - и γ -полиморфных форм и уменьшению размеров сферолитных структур.

Благодарность. Авторы выражают благодарность канд. техн. наук, научному сотруднику лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ) О.Ж. Аюровой за помощь в проведении и обсуждении результатов термических испытаний полимерных образцов.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. Модификация поликапроамида 1,1,5-тригидроперфторпентанолем / И.А. Новаков, Н.А. Сторожакова, А.П. Краснов, В.Б. Иванов, В.В. Приймак // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 12. – С. 2186–2190.
2. Взаимосвязь морфологии и горючести фторсодержащих полиамидных композитов / С.В. Кудашев, А.М. Валенков, В.М. Шаповалов, В.Н. Арисова, А.И. Богданов, В.Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 8. – С. 1089–1095.
3. Трибологические характеристики фторсодержащих нанокомпозитов поли- ϵ -капроамид – органоментмориллонит / С.В. Кудашев, Я.В. Зубавичус, А.П. Краснов, Н.А. Рахимова, И.А. Новаков // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 524–529.
4. Рахимова Н.А. Органофилизация Na^+ -монтмориллонита полифторированными спиртами / Н.А. Рахимова, С.В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 11. – С. 1905–1910.
5. Влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола и композиций на его основе на структуру ориентированных поликапроамидных волокон / И.А. Новаков, Н.А. Рахимова, Я.В. Зубавичус, А.П. Краснов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 160–164.
6. Mai Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu – Cambridge: Woodhead, 2006. 594 p.
7. Utracki L. A. Clay-Containing Nanocomposites V. 1, 2. Rapra Technology Limited, UK, 2004.
8. Ломакин С. М. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С. М. Ломакин, Г. Е. Занков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 104–120.

Реологические методы исследования в пороходелии

The rheological methods of a research in a powder production

Д.Р. СИРАЗИЕВА, Т.А. ЕНЕЙКИНА, Р.Ф. ГАТИНА, Ю.М. МИХАЙЛОВ

D.R. SIRAZIEVA, T.A. ENEYKINA, R.F. GATINA, YU.M. MIHAYLOV

Федеральное казенное предприятие «Государственный научный исследовательский институт химических продуктов», Казань, Россия
«State Research Institut of Chemical Products» Federal State Enterprise, Kazan city, Russia
ibneeva-dilara88@mail.ru

Проведенный в данной статье анализ реологических методов, применяемых в производстве нитратцеллюлозных порохов, позволил систематизировать полученную информацию и рекомендовать конкретные реологические методы при переработке нитратцеллюлозных масс в широких концентрационных пределах (20–50%) в пороха в зависимости от технологии их изготовления.

Ключевые слова: реологические методы, нитратцеллюлозные массы, динамическая вязкость, пластичность

The analysis of the rheological methods, which are used in the production of the cellulose-nitrate powders carried out in this article, allowed to systematize the obtained information and to recommend the specific rheological methods in the course a reprocessing of the cellulose-nitrate masses in the wide concentration limits (20–50%) into powders, depending on the technology of their production.

Keywords: rheological methods, cellulose-nitrate masses, dynamic viscosity, plasticity

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-47-52

Пороходелие как область химической технологии связано с переработкой композиционных полимерных материалов с использованием различных технологий: экструзионной, водно-дисперсионной и их разновидностей [1, 2, 3].

Однако любая технология имеет оптимальную область применения и ряд ограничений, препятствующих применению того или иного компонента. Оценку возможности переработки нитратов целлюлозы различной степени замещения следует начинать с начальной стадии процесса взаимодействия полимера с растворителем. В случае водно-дисперсионной технологии – это контакт трех фаз (полимер – растворитель – вода) с последующей капиллярной пропиткой, сопровождающейся процессом пластификации [1, 3]. При экструзионной технологии – это контакт двух или трех фаз в зависимости от аппаратного оформления процесса [1, 2].

В работе [4] отмечается сложность прогнозирования оптимальных режимов промышленного процесса переработки нитратов целлюлозы (НЦ) на основе неэмпирических моделей, появление которых даже трудно ожидать в ближайшее время. По этой причине часто используются реологические методы исследования различных физических процессов, позволяющих контролировать качество продукции. К таким методам можно отнести:

1. Методы определения эффективной вязкости на шариковых вискозиметрах:

- с применением вискозиметра Гепплера с падающим шариком [4, 5];
- с применением вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком [6, 7, 8].

2. Метод ротационной вискозиметрии [9, 10, 11].

3. Методы капиллярной вискозиметрии:

- с применением капиллярного вискозиметра переменных давлений с плоским (щелевым) капилляром [12, 13];
- с применением капиллярного вискозиметра постоянных давлений с круглым капилляром [11, 14].

Сравнительная характеристика приведенных выше реологических методов исследования НЦ-растворов различных концентраций представлена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, реологические методы, связанные с применением шариковых вискозиметров Гепплера, охватывают довольно широкий концентрационный диапазон измерений вязкости

НЦ-растворов: от разбавленных (слабоструктурированных), применяемых при аналитическом контроле качества исходных НЦ в производстве порохов, модельных растворов в технологии СФП (метод падающего и надавливающего шариков) до концентрированных и высококонцентрированных растворов НЦ, перерабатываемых по водно-дисперсионной технологии и экструзией лаков соответственно (метод надавливающего шарика). Вязкость 2%-ных ацетоновых растворов НЦ, помимо широко применяемого вискозиметра Энглера, можно определить в единицах динамической вязкости – сантипуазах (сП) и на вискозиметре Гепплера с падающим шариком. Вязкость исходных НЦ является существенным показателем при производстве порохов независимо от технологии их изготовления, определяющим дозировку растворителя.

Концентрированные растворы НЦ (20–25%) обладают высокой вязкостью (до 300–420 Па·с [8]), что делает невозможным проведение замеров на вискозиметре Гепплера с падающим шариком в силу небольшого диапазона измерения вязкостей на нем (до 70 Па·с [22]). Поэтому на данном приборе измеряются вязкости слабоструктурированных, например, 2%-ных растворов. При этом большее распространение получили вискозиметры Гепплера с падающим шариком в наклонном цилиндре по сравнению с вискозиметром с падающим шариком в вертикальном цилиндре. Неприменимость последнего при анализе слабоструктурированных растворов связана с возможным отклонением шарика от прямолинейного движения, т. е. проявлением «витания», что может привести к искажению результатов измерений [23].

Применение вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком позволяет расширить концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов. Так, на данном приборе, в силу широкого диапазона измерения вязкостей, вплоть до $2 \cdot 10^6$ Па·с [24], можно исследовать реальные НЦ-лаки, перерабатываемые в СФП, как по водно-дисперсионной, так и по экструзионной (лаковой и дисперсионной) технологиям.

Исследование консистентных НЦ-масс (43–50%-ных концентраций) на шариковых вискозиметрах Гепплера не представляется возможным в связи с возникающими при испытаниях аномалиями из-за слабой адгезии к измерительным поверхностям. Как показали собственные экспериментальные наблюдения, для такого типа

Таблица 1. Сравнительная характеристика реологических методов исследования НЦ-растворов.

Метод	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов	Диапазон вязкостей растворов НЦ, Па·с	Суть метода	Определяемые реологические характеристики	Применение в пороховой промышленности
Вискозиметр Гепплера с падающим шариком	2%-ный НЦ-раствор в ацетоне	$11,4 \cdot 10^{-3}$ – $90,0 \cdot 10^{-3}$ (1) [14, 15]	Вязкость определяется на основе затраченного времени падения шарика под действием собственного веса через заполненную образцом трубку, наклоненную под определенным углом.	Динамическая вязкость преимущественно прозрачных НЦ-растворов, так как при исследовании непрозрачных растворов сложно определить местонахождение шарика. Возможность снятия кривых течения, кривых вязкости от времени, температуры, концентрации, скорости погружения шарика [4, 5]. Для получения кривых течения необходимо проведение серии измерений с использованием шаров различного диаметра.	Аналитический контроль качества нитратов целлюлозы при производстве порохов
	2–5%-ный раствор НЦ в этилацетате (ЭА)	15–27 [5]			НЦ-растворы применительно к переработке по водно-дисперсионной технологии при
Вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком	Разбавленные (1–10%) в ЭА	0,63–17,47(2) [7]	Вязкость определяется на основе скорости погружения шарика, насаженного на стержень, в испытуемом образце под действием заданной нагрузки.	Динамическая вязкость непрозрачных НЦ-растворов в широком диапазоне измерений. Возможность снятия кривых течения, кривых вязкости от температуры, концентрации, времени, скорости деформации, напряжения сдвига (путем применения грузов с различными массами) [7, 8]. Возможность определения пределов текучести благодаря специальному (дополнительному) измерительному устройству.	получении мелко- и среднedisперсных сферических порохов (СФП)
	Среднеконцентрированные (10–20%) в ЭА	44,7–75,5(3) [7]			Переработка по водно-дисперсионной технологии СФП
	Концентрированные (20–25%) в ЭА, в том числе наполненные	1,24–420,0 [8, 16]			
	Высококонцентрированные (33–43%) в ЭА	2661–6500(4) [6]			Переработка экструзией лаков в технологии СФП
Ротационная вискозиметрия	Разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (6,5–33%) в формале глицерина (ФГ)	$1 \cdot 10^6$ – $3,16$ при $\gamma = 0,003$ – 316 с^{-1} [17]	Вязкость определяется по геометрическим размерам пластин, между которыми находится испытуемый раствор, скорости и силе сдвига. Также метод применяется, когда раствор находится между двумя встроенными друг в друга цилиндрами, цилиндром и конусом, а также различными измерительными системами. В этом случае вязкость зависит от крутящего момента при заданной угловой скорости, или, наоборот, от угловой скорости при постоянном крутящем моменте. Форма воспринимающего органа (ротора) зависит от концентрации исследуемого НЦ-раствора и соответственно диапазона измеряемых значений вязкости.	Кривые течения, кривые вязкости от скорости сдвига, напряжения сдвига, концентрации, предельное напряжение сдвига ($\tau_{\text{пред}}$), реологические константы уравнения Освальда-де-Вилля K и n [18]. Углубленное изучение вязкоупругих свойств с определением: комплексного динамического модуля при сдвиге (G^*), его действительной (модуль упругости (G') и мнимой (модуль потерь G'') части; тангенса угла механических потерь $\tan \delta$; абсолютного значения комплексной динамической вязкости η^* , ее действительной η' и мнимой η'' части; кривых релаксации $\tau(t)$ и расчета времени релаксации [11, 19].	Дополнительная и существенная информация о характере течения НЦ-растворов, которая может быть полезна при переработке пороховых масс (лаков) по экструзионным технологиям пироксилиновых порохов и средне-, крупнодисперсных СФП [11, 17]
	Высококонцентрированные и консистентные (33–50%) в ЭА	316228 – 18 при $w = 0,549$ – 2818 с^{-1} и $T = 55^\circ\text{C}$ [11].			

Таблица 1. Продолжение.

Метод	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов	Диапазон вязкостей растворов НЦ, Па·с	Суть метода	Определяемые реологические характеристики	Применение в пороховой промышленности
Капиллярная вискозиметрия с щелевым (плоским) капилляром	Консистентные (40–50%) в различных растворителях	562–53 при $\gamma = 63\text{--}1000 \text{ с}^{-1}$ [12, 13, 29]	Измерение перепада давления, создающегося при продавливании массы постоянного объема (расхода) через капилляр. На основе этого перепада давления определяется напряжение сдвига. Скорость сдвига пропорциональна скорости вращения шнеков. Вязкость определяется как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига.	Кривые вязкости, кривые течения. Возможность установления диапазонов скоростей сдвига по виду кривой течения в логарифмических координатах, при которых исследуемая НЦ-масса проявляет пластично-вязкие и вязкоупругие свойства. Подтверждение проявления вязкоупругих свойств по пост-экструзионному разбуханию выходящего из капилляра экструдата по сравнению с размером выходного сечения капилляра [17, 20]. Оценка температурных коэффициентов вязкости, энергии активации вязкого течения, степенных констант уравнения Освальда-де-Вилля. Определение критической скорости и напряжения сдвига, соответствующих наступлению «нерегулярного течения», величины усадки.	Экструзионная (гидропрессовая) технология пироксилиновых порохов
Капиллярная вискозиметрия с круглым капилляром	Высококонцентрированные и консистентные (33–50%) в ЭА	63–3,98 при $\gamma = 12,6\text{--}1585 \text{ с}^{-1}$	Измерение расхода массы при постоянном давлении, создающегося при продавливании массы через капилляр. На основе этого расхода определяется скорость сдвига. Напряжение сдвига зависит от размеров капилляра и давления. Вязкость определяется как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига.	Дополнительно к реологическим характеристикам, определяемым методом капиллярной вискозиметрии с щелевым капилляром, прибавляется возможность оценки скорости скольжения и коэффициентов скольжения [11].	Переработка по лаковой экструзионной технологии; переработка по экструзионной (гидропрессовой) технологии пироксилиновых порохов
<i>Примечание:</i> 1 – в пороховой промышленности под вязкостью нитратов целлюлозы (НЦ) понимают вязкость 2%-ных ацетоновых растворов, выраженных в сантипуазах (сП) либо градусах Энглера (°Э) [15]; $11,4 \cdot 10^{-3}\text{--}90,0 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = 11,4\text{--}90,0 \text{ сП}$; 2 – данные представлены для наполненных НЦ-растворов 1, 2 и 9%-ных концентраций при $T = 20$ и 60°C; 3 – данные представлены для 15%-го НЦ-раствора при $T = 20^\circ\text{C}$; 4 – данные представлены для 43,4%-ных НЦ, НЦ-НГЦ, НЦ-ЛД-30, НЦ-ЛД-70 лаков в ЭА; γ – скорость сдвига, с^{-1}, w – круговая скорость сдвига, с^{-1}.					

Таблица 2. Альтернативные методы оценки пластичности консистентных НЦ-масс.

Метод реологического исследования	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-масс	Диапазон измерения пластичности НЦ-масс	Суть метода	Применение в пороховой промышленности
Метод определения пластичности по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева [29]	Консистентные (40,0–52,6%)	1800–15000 Па	Измерение глубины погружения конуса в испытуемый материал под действием силы тяжести, на основе которой рассчитывается предельное напряжение сдвига	Переработка полимерных масс по экструзионной (гидропрессовой) технологии
Метод определения пластичности по универсальному показателю – индексу текучести [30]		0–1 д.е.	1. Измерение глубины погружения конуса в испытуемый материал под действием силы тяжести, на основе которой рассчитывается индекс текучести; 2. Определение величины индекса текучести по известному значению коэффициента текучести, полученным методом капиллярной вискозиметрии	

систем характерно заметное уменьшение скорости движения шарика прибора по мере его погружения в образец. Это указывает на значительное влияние таких побочных факторов на процесс движения, как пристенное скольжение, уплотнение массы под шариком и т. п. Такого же рода отклонения возникают и при испытаниях наполненных НЦ-лаков вследствие действия деформационных характеристик, вплоть до потери текучести, как результат возникновения и упрочнения пространственной структурной сетки по мере увеличения содержания наполнителя в системе. Все это ведет к большому разбросу получаемых значений вязкости. В силу указанных недостатков вискозиметр Гепплера с падающим шариком не нашел широкого применения в пороховой промышленности, так как переработка НЦ-растворов в зависимости от технологии изготовления порохов осуществляется в концентрированном либо концентристном состояниях. Что же касается вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком, он применим для переработки НЦ-лаков, перерабатываемых по водно-дисперсионной технологии и экструзией лаков.

Метод ротационной вискозиметрии охватывает еще больший диапазон измерений вязкости НЦ-растворов, расширяя концентрационную область концентристных масс до 50%-ных концентраций (табл. 1). Кроме того, при данном методе исследования реологических свойств НЦ-растворов кроме вязкостных свойств можно исследовать еще и вязкоупругие свойства в широком диапазоне скоростей сдвига вплоть до 10^3 с^{-1} [25]. Полученные закономерности реологического поведения на ротационном вискозиметре для НЦ-растворов могут дать определенную информацию, которая будет полезна при переработке пороховых лаков либо масс в технологиях СФП или пироксилиновых порохов соответственно. Так, например, авторы работы [11] при испытаниях высококонцентрированных и концентристных (33–50% концентраций) НЦ-масс в этилацетате (ЭА) методом ротационной вискозиметрии в условиях циклического деформирования в интервале круговых частот 10^{-1} – 10^3 с^{-1} определили структурно-механические свойства исследуемых масс и вид реограммы с целью объяснения их реологического поведения при переработке.

Марченко Г.Н. с Забелиным Л.В. [17] при изучении методом ротационной вискозиметрии вязкоупругих свойств растворов (6,5–33%) смесевых нитратов целлюлозы в формале глицерина (ФГ) в пределах круговых частот $\omega = 0,031$ – 316 с^{-1} установили, что в области больших частот при концентрации пластифицированной системы, близкой к 33% в релаксационном спектре появляется участок, соответствующий стеклообразному состоянию. Это означает, что в области более высоких концентраций (40–50%), свойственных реальным пороховым массам, такое поведение системы будет еще более характерным. Переход пороховых масс при определенных градиентах сдвига в твердообразное состояние имеет важное практическое значение, поскольку объясняет не только низкую технологичность высокоазотных смесевых нитратов целлюлозы, но и указывает конкретные пути решения этой проблемы. Одним из них является, в частности, снижение градиентов скорости сдвига при переработке пластифицированных НЦ, что может быть осуществлено за счет модификации технологии [17].

Информация, полученная из частотных зависимостей модуля упругости (G') и модуля потерь (G''), касающаяся перехода исследуемых НЦ растворов в высокоэластическое состояние при определенном значении ω , также может быть полезной при переработке пороховых масс. Так, в ряде случаев при течении пластичных пороховых масс в пристенных слоях каналов шнеков, где напряжения и скорости деформации максимальны, наблюдаются срывы потока и нарушение установившегося течения полимерной композиции именно вследствие перехода полимера в высокоэластическое состояние. Следовательно, стабильная работа шнекового оборудования возможна при скоростях и напряжениях сдвига, когда перерабатываемый полимерный раствор находится в вязкопластичном состоянии [17].

Для концентристных пороховых масс (40–50%), в том числе наполненных, перерабатываемых по пироксилиновой технологии, применение метода ротационной вискозиметрии ограничено в силу их большой вязкости даже при повышенных температурах (50–65°C). Кроме того, следует отметить, что при реологическом

анализе данным методом НЦ-систем, содержащих наполнители (с размером более 10 мкм), не исключено образование агломератов, которые соответствуют по размерам зазорам рабочих органов применяемого прибора, что может привести к искажению получаемых результатов. Поэтому приходится прибегать к другим методам реометрии, позволяющим расширить диапазон измерения определяющих параметров [26]. К таким методам можно отнести методы капиллярной вискозиметрии. Необходимо отметить еще одно, довольно значимое, преимущество метода капиллярной вискозиметрии по сравнению с ротационной – это возможность моделирования и имитирования реальных процессов переработки концентристных НЦ-масс.

Принимая во внимание, что при переработке высококонцентрированных и концентристных пороховых масс (33–50%-ных концентраций) по экструзионной технологии применяются различные типы грануляторов, проточная часть которых состоит из цилиндрических труб и насадок, реологические исследования целесообразно проводить в соответствии с формой каналов перерабатывающего оборудования, то есть на капиллярных вискозиметрах постоянных давлений с круглым сечением капилляров, диапазон исследуемых скоростей сдвигов на которых соответствует промышленным (10^1 – 10^3 с^{-1}). Кроме того, на вискозиметре данного типа можно определять важные для практического применения значения переменных скоростей скольжения ($v_{\text{ск}}$) и коэффициента скольжения ($K_{\text{ск}}$) [11].

Учитывая, что при переработке концентристных пороховых масс (40–50%-ных концентраций) в пироксилиновые пороха применяют гидравлические (периодического действия) и шнековые прессы непрерывного действия с различными втулками-матрицами, вставляемыми в обойму пресса [2], то для оценки реологического поведения таких масс наиболее подходящим является капиллярный вискозиметр переменных давлений с плоским (щелевым) капилляром. На данном типе прибора можно проводить исследования в широком диапазоне скоростей сдвига, равных 10^0 – 10^5 с^{-1} [27], и интервал скоростей деформации пироксилиновой массы при выпрессовывании из нее шнуров в производстве пироксилиновых порохов входит в данный диапазон.

Кроме того, методы капиллярной вискозиметрии можно рассматривать как взаимно дополняющие друг друга, потому что каждый тип капиллярного вискозиметра имеет характерные, присущие только ему преимущества. Так, при исследованиях высококонцентрированных НЦ-масс на капиллярном вискозиметре постоянных давлений с круглыми капиллярами методом двух капилляров разного диаметра, но одной длины, можно изучить пристенное скольжение, возникающее при течении концентрированных НЦ-масс в круглых элементах аппаратов [11], что невозможно изучить в капиллярном вискозиметре с щелевым (плоским) капилляром. А на вискозиметре с плоским капилляром проще проводить математическую обработку полученных данных реологических исследований, так как в силу конструктивных особенностей аппарата (датчики давления расположены на достаточном расстоянии от входа и выхода в капилляр) не надо учитывать поправки на "входные эффекты" (поправка Бэгли), которые возникают в капиллярном вискозиметре с круглым капилляром [28].

Таким образом, можно констатировать, что большинство из рассмотренных выше методов не позволяют определить реологические характеристики концентристных НЦ-масс в процессе их переработки в пироксилиновые пороха, а применяемые методы капиллярной вискозиметрии требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры, существенных затрат времени на испытания и обработку экспериментальных данных.

Для технологов большое значение имеет оценка пластических свойств нитратцеллюлозных масс, которые определяют режимы их переработки. Пластические свойства придаются НЦ путем введения соответствующего количества растворителя, который позволяет получаемой пластифицированной массе легко деформироваться под воздействием внешних сил и не возвращаться в исходное состояние после их снятия. Для определения пластичности (текучести) пороховой массы при изготовлении пироксилиновых порохов пользуются контрольным прессом, имеющим специальные матрицы. О пластичности концентристной массы судят по величине

контрольного давления и визуальному осмотру поверхности порохового экструдата. Альтернативными методами определения пластичности при переработке консистентных пороховых масс при комнатной температуре являются (табл. 2):

1. Экспресс-метод определения пластичности нитратцеллюлозных масс по величине пенетрации на балансирном конусе Васильева [29];

2. Метод определения пластичности масс по универсальному показателю – индексу текучести [30].

Таким образом, при переработке реальных НЦ-растворов (масс) в пороха находят применение следующие реологические методы исследования различных физических процессов, позволяющих контролировать качество продукции:

- при переработке концентрированных и высококонцентрированных НЦ-растворов (20–43%-ных концентраций) по водно-дисперсионной технологии СФП и экструзией лаков соответственно – метод определения динамической вязкости на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком;

- при переработке высококонцентрированных и консистентных НЦ-масс (33–50%-ных концентраций) по экструзионным технологиям – метод капиллярной вискозиметрии с набором круглых капилляров;

- при переработке консистентных НЦ-масс (40–50%-ных концентраций) по экструзионной (гидропрессовой) технологии в пироксилиновых пороха – методы капиллярной вискозиметрии, оценка пластических свойств по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева и по универсальному показателю – индексу текучести.

Прибегая к реокинетическим исследованиям определения вязкости на различных временных стадиях приготовления порохового лака или консистентной массы, можно установить связь между кинетическими закономерностями пластификации НЦ и реологическими характеристиками полимерной системы. Их применение связано с высокой чувствительностью реологических характеристик, и прежде всего вязкости, к структурной упорядоченности, степени полимеризации и замещения НЦ, концентрации полимера в растворе, общему термодинамическому и специфическому качеству раствора. В качестве примера такой связи на рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости в двойных логарифмических координатах при различных температурах, из которых видно влияние компонентного состава и вида растворителя на реологическое поведение растворов, позволяющее прогнозировать поведение систем при их переработке.

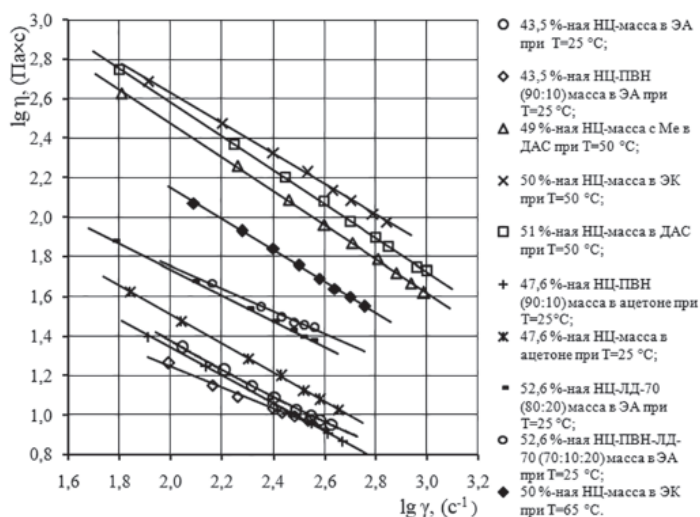


Рис. 1. Кривые динамической вязкости в двойных логарифмических координатах при различных температурах.

В производстве СФП такой непрерывный контроль мог бы оказаться перспективным на фазе формирования гранул при лакообразовании, которое впоследствии определяет размеры лаковых частиц и форму гранул [7], а в производстве пироксилиновых порохов – при получении консистентной массы, определяющей качество пороховых шнуров при экструзии [12].

Однако, реокинетические исследования, т.е. непрерывный контроль за изменением реологических характеристик НЦ-растворов, осложняются из-за отсутствия экспресс-метода анализа и способа, позволяющего производить отбор проб из реактора или смесителя без прерывания операции, чтобы зафиксировать «сглаживание» кривой вязкости и выход на плато, свидетельствующий о завершении процесса. В связи с этим эти операции (лакообразование и определение вязкости) разделены во времени и пространстве, то есть первоначально предварительно на абсолютном реометре, например, вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком либо относительном реометре – двухроторном смесителе, определяется время, необходимое для завершения пластификации полимера при создании растворов требуемой концентрации, которое далее используется как ориентировочный показатель в процессах переработки масс. В первом случае время определяется по достижению стационарного значения вязкости, а во втором случае – по постоянству крутящего момента. Одновременно с этим уточняется диапазон варьирования объема растворителя, обеспечивающий приближающиеся к оптимальным реологические характеристики порохового лака.

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ методов исследования реологических свойств НЦ-растворов различных концентраций.

2. Установлено, что при исследовании концентрированных и высококонцентрированных НЦ-растворов (20–43%-ных концентраций) находит применение метод определения динамической вязкости на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком; при исследовании высококонцентрированных и консистентных НЦ-масс (33–50%-ных концентраций) – метод капиллярной вискозиметрии с набором круглых капилляров; при изучении консистентных НЦ-масс (40–50%-ных концентраций) – методы капиллярной вискозиметрии, методы оценки пластических свойств по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева и по универсальному показателю – индексу текучести.

Литература

1. Михайлов Ю.М., Ляпин Н.М., Сопин В.Ф. Сферические пороха. / под ред. Ю.М. Михайлова. Черноголовка: ИПФХ РАН, 2003. 204 с.
2. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. / под ред. А.Г. Корсакова. Казань: Татар. газ-журн. изд-во. 1995. 391 с.
3. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: монография. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. 400 с.
4. Селиванова Л.И., Енейкина Т.А., Гайнутдинова Н.С./ Анализ возможности прогнозирования реологических характеристик наполненных лаковых композиций на основе нитратов целлюлозы // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 5. С. 34–40.
5. Селиванова Л.И., Гайнутдинова Н.С., Ибнеева Д.Р. Исследование эффективной вязкости наполненных растворов нитратов целлюлозы / В сб. докл. III всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. «Материалы и технологии 21 века». 2013. С. 112–117.
6. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П., Гатина Р.Ф. / Энергетические модификаторы вязкости нитратцеллюлозных лаков // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 24–27.
7. Ибнеева Д.Р., Енейкина Т.А., Абрамовская Е.С. / Свойства нитратцеллюлозных лаков как объектов технологической переработки // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С. 182–190.
8. Гайнутдинова Н.С., Енейкина Т.А., Солдатов С.В. / Реологические особенности наполненных нитратцеллюлозных лаковых композиций // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 8. С. 134–139.
9. Косточко А.В., Валишина З.Т., Шипина О.Т. / Особенности структуры и реологии нитроцеллюлозных растворов // Пластические массы. 2012. № 1. С. 17–20.
10. Валишина З.Т., Шипина О.Т., Косточко А.В. / Исследование реологических свойств разбавленных растворов НЦ и композиций на их основе // Вестник КГТУ. 2010. С. 293–300.
11. Вершинина И.П. / Исследование реологических свойств растворов нитратов целлюлозы в условиях сложнопластического сдвигового течения // Известия высших учебных заведений. 2011. Т. 54. Выпуск 4. С. 115–117.

12. Енейкина Т.А., Сиразиева Д.Р., Зинатуллина Д.Б. / Особенности совместной переработки по экструзионной технологии высокоазотных нитратов целлюлозы и их составов с поливинилнитратом // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 82–89.
13. Фахрутдинова Д.И., Коробкова Е.Ф., Коробков А.М. / Оценка реологических характеристик пороховых масс на основе диацетонного спирта // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 9с. С. 72–75.
14. Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Производство нитратов целлюлозы. Технология и оборудование. М.: ЦНИИНТИ, 1984. 360 с.
15. Виды нитратов целлюлозы. В каких порохах применяются. Обзор: [Электронный ресурс] <https://cyberpedia.su/6x8474.html/>. - Режим доступа: - (Дата обращения 10.05.2018).
16. Патент № 2622135 Хайруллина Г.М. Российская Федерация, (51) МПК C06B 21/00. Способ получения крупнодисперсного сферического пороха / Г.М. Хайруллина, Т.А. Енейкина, Д.Р. Ибнеева, М.Р. Вахитов, Е.С. Абрамовская, А.С. Мухаметзянов, Р.Ф. Гатина, Ю.М. Михайлов. - № 2015149199, заявл. 16.11.2015; Опубл. 13.06.2017, Бюл. № 17.
17. Марченко Г.Н., Забелин Л.В. Производство нитратов целлюлозы. Физико-химические основы производства и переработки нитратов целлюлозы. М.: ЦНИИНТИ, 1988. 164с.
18. Валишина З.Т., Лисюкова А.В., Шипина О.Т., Косточко А.В. / Закономерности реологического поведения и структурообразования разбавленных растворов нитратов целлюлозы // Пластические массы. 2010. № 3. С. 26–31.
19. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
20. Корячкин В.П. / К вопросу классификации сплошных сред по реологическим свойствам // Технические науки, Фундаментальные исследования. 2005. № 8. С. 13–19.
21. Лукашев В.К. Технология производства высокомолекулярных соединений. Производство нитратов целлюлозы: Конспект лекций / В.К. Лукашев. – Сумы: Сумский гос. ун-т, 2010. – 196 с.
22. Вискозиметр Гепплера с падающим шариком KF 3.2 (инструкция по эксплуатации). Обзор: [Электронный ресурс] <https://docplayer.ru/33746170-Viskozimetr-gepplera-s-padayushchim-sharikom-kf-3-2.html>. - Режим доступа: – (Дата обращения 05.06.2018).
23. Пирогов А.Н. Инженерная реология: Учебное пособие / А.Н. Пирогов, Д.В. Доня. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2004. – 110 с.
24. Вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком KD 3.1 Обзор: [Электронный ресурс] <http://www.ecopharm.ru/view-> Режим доступа: – (Дата обращения 05.06.2018).
25. Забодалова Л.А. Инженерная реология: Учебно-методическое пособие / Л.А. Забодалова, М.С. Белозерова. – СПб.: СПб. унив. ИТМО, 2016. – 41 с.
26. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
27. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. / Технологические свойства термопластов (обзор) // Пластические массы. 1992. № 1. С. 5–13.
28. Основы практической реологии и реометрии / под. ред. Г. Шрамма, пер. с англ. под. ред. В.Г. Куличихина – М.: Колос, 2003. – 312 с.
29. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П. / Разработка экспресс-метода определения пластичности нитратцеллюлозных масс // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 50. № 4. С. 76–84.
30. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Зинатуллина Д.Б. [и др.] / Индекс текучести как универсальный показатель оценки пластических свойств полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51, № 7. С. 38–46.
31. Михайлов Ю.М. Гидро-, тепло-, массообменные процессы водно-дисперсионной технологии сферических порохов: Учебное пособие / Ю.М. Михайлов, А.А. Староверов, Т.А. Енейкина [и др.]. - Казань: ООО «Мастер-Граф», 2014. – 175 с.

Исследование процесса и разработка технологии ультразвуковой сварки синтетических тканей

Research of the process and development of technology of ultrasonic welding of synthetic fabrics

С.С. ВОЛКОВ, В.М. НЕРОВНЫЙ, Г.А. БИГУС

S.S. VOLKOV, V.M. NEROVNY, G.A. BIGUS

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

Bauman Moscow State Technical University

bauman@bmstu.ru

В работе проанализированы возможные способы соединения синтетических тканей на полимерной основе. Рассмотрены технологические возможности шовой ультразвуковой сварки синтетических тканей. Проведены эксперименты по свариваемости лавсановой, капроновой и полипропиленовой тканей. Определены основные параметры режима шовой ультразвуковой сварки синтетических тканей.

Ключевые слова: ультразвуковая сварка, синтетические ткани, статическое сварное давление, фиксированный зазор, амплитуда колебаний, волновод-инструмент

The paper analyzes the possible ways of joining of polymer-based synthetic fabrics. The technological capabilities of seam ultrasonic welding of synthetic fabrics are considered. Experiments on the weldability of polyester, nylon and polypropylene fabrics are carried out. The main parameters of the mode of seam ultrasonic welding of synthetic fabrics are determined.

Keywords: ultrasonic welding, synthetic fabrics, static welded pressure, the fixed gap, amplitude of fluctuations, a wave guide tool

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-53-56

В настоящее время в промышленности и различных отраслях народного хозяйства широко используются синтетические ткани для изготовления белья и изделий бытового назначения, тяжелых морских канатов, рыболовных сетей, клиновидных и ленточных ремней, спецодежды, пожарных шлангов, тканей для нужд медицины, а также в химической, горнодобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности и цветной металлургии [1, 2].

Успешное применение синтетических тканей обусловлено комплексом свойств, таких как высокие физико-механические показатели, минимальное водопоглощение, стойкость против воздействия агрессивных сред и повышенных температур, износоустойчивость и др. Благодаря этим свойствам синтетические ткани успешно конкурируют с натуральными. Наиболее распространенные синтетические ткани делятся на следующие группы по химическому строению составляющих их волокон: полиамидные (капрон, анид), полиэфирные (лавсан), полиакрилонитрильные (нитрон), полихлорвиниловые (хлорин) и полипропиленовые [2, 3].

До недавнего времени синтетические ткани соединяли нитками на швейных машинах. Однако такой способ соединения обладает существенными недостатками [1, 2]. Так, при ниточном соединении синтетических тканей, обладающих большой упругостью, неизбежно образование волнистости и гофров, что приводит к неудовлетворительному внешнему виду швов. При этом ткани морщатся и разрушаются, особенно если строчка идет по утку. При больших скоростях, когда нить проходит через ушко иглы со скоростью 0,3 м/с, происходит разогрев нити и ткани, обусловленный теплотой, выделяющейся при трении. Разогрев может быть настолько значительным, что приводит к оплавлению нити и ее обрыву. Попытки уменьшить разогрев за счет охлаждения иглы струей холодного воздуха и применения различных смазок иглы приводит к усложнению конструкции швейных машин, загрязнению тканей или коррозионному повреждению игл. Зачастую из-за дефицитности синтетических нитей синтетические ткани сшивают хлопчатобумажными нитями, вследствие чего значительно снижается прочность и ухудшаются эксплуатационные свойства соединений тканей. При соединении ряда тканей технического назначения, пропитанных с целью придания им специальных

свойств различными составами, а также при изготовлении изделий, где требуется герметичность соединения (например, фильтр для жидких и газовых сред), метод сшивания нитями становится вообще неприемлемым [1, 4, 5].

При пошиве одежды из синтетических материалов швейные нити должны иметь тот же химический состав, что и материал, в противном случае появляется морщинистость швов в процессе пошива или после стирки и чистки вследствие различной усадки нитей и тканей. Эти дефекты плохо устраняются последующей влажной и тепловой обработкой [1, 4].

В связи с перечисленными недостатками ниточных соединений все большее распространение получают безниточные способы соединения тканей: термоконтактная, высокочастотная и ультразвуковая сварка. Наиболее перспективным из способов является ультразвуковая сварка, которая позволяет устранить большую часть перечисленных недостатков при обеспечении требуемой прочности швов. Кроме того, отказ от использования в процессе соединения тканей швейных нитей исключает такие проблемы, как подбор нитей по диаметру иглы, толщине, цвету и химическому составу; перезаправку нитей при их обрыве или окончании; обрезание нитей и фиксацию их концов; положение иглы и др. [4, 6].

Одним из лучших способов ультразвуковой сварки, позволяющим изготавливать изделия из синтетических тканей с прямолинейными и криволинейными швами большой протяженности, является ультразвуковая шовная сварка [6, 7].

Согласно последней классификации способов ультразвуковой сварки, разработанной сотрудниками кафедры «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана, сварка разделяется на прессовую и непрерывную. Прессовая сварка выполняется за одно рабочее движение волновода-инструмента. Таким способом получают точечные, прямолинейные и замкнутые швы различного контура. Непрерывная сварка классифицируется по следующим основным признакам: степени механизации, способу перемещения сваряемого материала и способу дозирования вводимой энергии [4, 7].

По степени механизации непрерывная сварка делится на ручную и механизированную. При ручной сварке сварные швы получают за счет перемещения сварочного узла вручную, а изделие закреп-

пляется на опоре неподвижно. При механизированной сварке, как правило, осуществляется перемещение свариваемого изделия, а сварочный узел остается неподвижным. При этом перемещение изделия осуществляется специальным механизмом.

В зависимости от способа свариваемого материала непрерывная сварка делится на шовно-шаговую и шовную. Шовно-шаговая сварка совмещает в себе пресовую сварку с перемещением свариваемого материала на определенный шаг. Величина шага выбирается такой, чтобы обеспечивалось перекрытие швов. При использовании схемы «на протяг» изделие протягивается между опорой и рабочим торцом волновода, соединенным с механизмом перемещения. При сварке по схеме «с вращающимся роликом-опорой» свариваемый материал перемещается специальным роликом, служащим одновременно и опорой [6, 8].

По способу дозирования вводимой механической энергии ультразвуковая сварка подразделяется на сварку с фиксированным зазором и с фиксированной осадкой. Схема с фиксированным зазором может применяться как для случая шовно-шаговой сварки, так и для шовной, а схема с фиксированной осадкой – только при шовно-шаговой.

Из всех приведенных способов наиболее часто для сварки синтетических тканей применяется ультразвуковая шовная сварка с фиксированным зазором. Этот способ сварки относительно прост, также позволяет регулировать скорость сварки и получать сварные соединения любой протяженности и конфигурации (рис. 1).

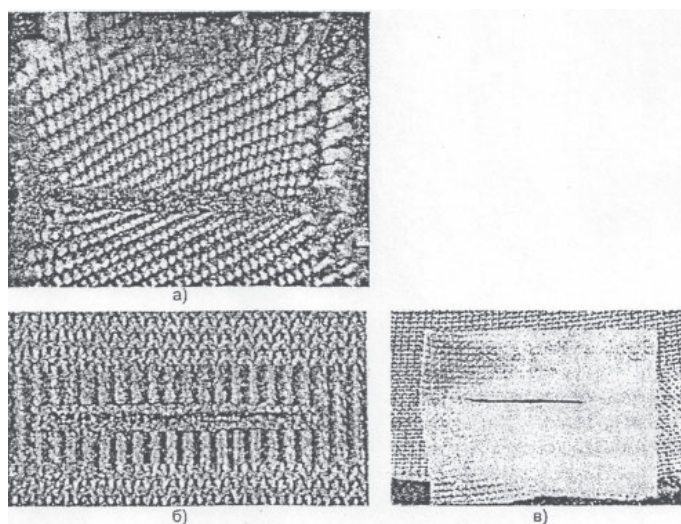


Рис. 1. Сварные соединения синтетических тканей, выполненные с помощью ультразвука: а – сварной шов; б – сварка петель; в – процесс ультразвуковой резки тканей.

В данной работе исследовали свариваемость лавсановой, капроновой и полипропиленовой тканей толщиной 600 мкм. При исследовании ультразвуковую сварку синтетических тканей проводили на непрерывной шовной сварочной установке с фиксированным зазором УПШ-12, разработанной на кафедре «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (рис. 2). Особенность машины УПШ-12 состоит в том, что для повышения прочности сварного соединения за волноводом установлен прокатывающий ролик, укрепленный на кронштейне станины. Вследствие того, что ткани имеют большую теплоемкость и малый коэффициент теплоотдачи, сварной шов подходит к ролику еще не остывшим, поэтому прокатка происходит при повышенной температуре. В результате прокатки прочность сварного соединения повышается на 4–7% по сравнению с прочностью сварного шва, полученного без прокатки. Предусмотрено регулирование положения прокатывающего ролика в зависимости от толщины синтетической ткани, что позволяет при сварке прокатывать ткань с различной силой прижима. Установочный винт служит для регулирования зазора между торцом волновода и опорой до 5 мм. Машина УПШ-12 комплектуется пьезокерамическим преобразователем мощностью 0,4 кВт, частотой 22 кГц, работающим от ультразвукового генератора ИЛ10-0,4, разработанного фирмой «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (Санкт-Петербург). Генератор изготавливают с выходной мощностью от 100 Вт до 10 кВт на полевых транзисторах и с возможностью оперативного регулирования всех рабочих параметров. В

данной работе применяли генератор ИЛ10-0,4 мощностью 400 Вт, оснащенный плавной регулировкой акустической мощности, что очень важно при сварке синтетических тканей, цифровым частотомером и аналоговым индикатором резонанса акустической системы. Генератор имеет фазовую автоподстройку частоты и источник поляризации с выходным током до 30 А. Охлаждение генератора воздушное принудительное, рабочая частота 22 кГц.

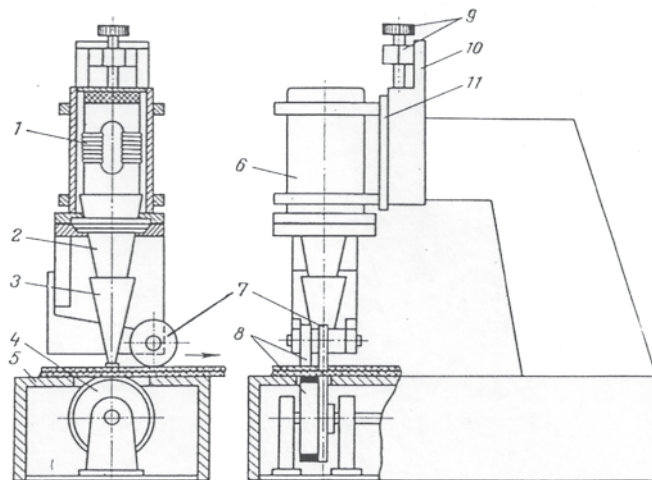


Рис. 2. Сварочная машина УПШ-12: 1 – преобразователь; 2 – трансформатор упругих колебаний; 3 – волновод-инструмент; 4 – опора-ролик; 5 – рабочий стол; 6 – ограждение преобразователя; 7 – прокатывающий ролик; 8 – протягивающие ролики; 9 – установочный винт и гайка; 10 – станина; 11 – подвижная панель.

Масса генератора 6,2 кг. Генератор ИЛ10-0,4 позволяет выбирать режим работы ультразвукового оборудования для сварки синтетических тканей, при котором КПД акустического узла будет максимальным.

Машину УПШ-12 применяют для ультразвуковой сварки фильтровальных рубашек из синтетических тканей с длиной швов 2,5 м на горно-обогатительных фабриках. Она обеспечивает достаточную прочность. Машина работает без водяного охлаждения. Высокая эффективность машины обусловлена, в первую очередь, добротностью ультразвуковой пьезокерамической колебательной системы и малыми собственными потерями. Результаты исследования высокочастотных колебательных систем, применяемых для сварки синтетических тканей, позволили определить оптимальные режимы работы.

Оптимальными параметрами режима непрерывной шовной сварки являются: амплитуда колебаний рабочего торца волновода A (мкм), частота колебаний f' (кГц), скорость сварки V (м/с), и статическое сварочное давление $P_{ст}$ (МПа) или усилие прижима волновода к материалу $F(H)$. Такие параметры определяли в процессе шовной ультразвуковой сварки тканей трех видов: капрона, лавсана и полипропилена толщиной 600 мкм. В качестве параметра оптимизации выбрана прочность соединения на расслаивание.

При исследовании влияния одного из параметров режима сварки на прочность сварного соединения значения двух других параметров поддерживаются постоянными [8]. Варьируется одно какое-либо значение, в то время как остальные параметры остаются неизменными. Пределы изменения параметров определяются значениями, при которых выявляется максимум прочности свариваемых синтетических тканей. Последовательность выбора параметров для определения стабильности, наилучшего режима сварки может быть разной. Частота колебаний зависит от используемого генератора и, как правило, остается неизменной, т.е. порядка 22 кГц. Постоянные параметры в каждом случае подбираются методом последовательного приближения и близки к оптимальным. Например, $A = 30\text{--}40$ мкм, примерно в таких пределах лежат и значения оптимальных амплитуд для мощных магнитострикционных преобразователей. Амплитуда колебаний волновода A при сварке синтетических тканей различна, что можно объяснить их различной температурой плавления $T_{пл}$: у полипропиленовой ткани $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$, капроновой – 215°C , лавсановой – 260°C [2, 8]. Оптимальные значения статического сварочного давления $P_{ст}$ для различных материалов примерно одинаковы и составляют около

2–4 МПа. На нашей установке сварочное давление создается путем зазора между волноводом и опорой, равного примерно половине суммарной толщины свариваемых синтетических тканей. Оптимальная скорость сварки V невелика: она составляет для всех тканей около 20 м/ч, в то время как на мощных установках скорость сварки доходит до 50 и даже до 100 м/ч. Увеличение скорости сварки V достигается обычно путем повышения статического сварочного давления $P_{ст}$, однако у высокочастотных колебательных систем повышение $P_{ст}$ ведет к резкому снижению амплитуды колебаний волновода. Дело в том, что с увеличением сварочного давления возрастает сопротивление акустической нагрузки, которая ввиду малого сопротивления собственных потерь таких систем начинает сильно сказываться на режиме работы сварочных установок [4, 6]. Таким образом, в условиях, когда требуется высокая производительность процесса, для сварки синтетических тканей нужно применять мощные источники питания (400 Вт и выше) и металлические магнотриксционные преобразователи.

Прочность сварных соединений синтетических тканей зависит также от материала, из которого изготовлен волновод и опора. Высота и форма опоры практически не влияют на прочность сварных соединений. При выборе материала волновода для сварки синтетических тканей также следует учитывать два момента. Во-первых, если волновод изготовлен из материала, для которого характерны большие гистерезисные потери, например, из стали, то при длительной работе происходит его разогрев, и теплоотвод из зоны сварки ухудшается. Так как продолжительность воздействия ультразвуком на материал остается постоянной, то ухудшение теплоотвода приводит к чрезмерному плавлению и передавливанию зоны сварного шва, вследствие чего прочность сварного соединения уменьшается. Во-вторых, при расчете геометрических размеров волновода из условия резонанса не учитываются потери энергии в материале волновода [4, 7]. В этом случае влияние материала волновода на прочность сварного соединения аналогично влиянию амплитуды колебаний.

Для исследования прочности сварного соединения из свариваемых тканей использовали экспоненциальные ножевые волноводы из стали 45 и алюминиевого сплава Д16Т. Оба волновода имели одинаковый коэффициент усиления, их длина соответствовала резонансу на одной и той же частоте, равной 22 кГц. Однако амплитуда колебаний волновода из сплава Д16Т с меньшими гистерезисными потерями составляла 30 мкм, в то время как амплитуда колебаний волновода из стали 45–20 мкм. Результаты испытания на раздир сварных соединений, свариваемых этими волноводами, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Материал	Прочность на раздир, МПа, при продолжительности сварки, с									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Сплав Д16Т	1,8	3,5	5,5	6,0	6,5	7,0	7,3	7,5	7,7	8,0
Сталь 45	1,0	2,4	3,5	4,5	5,5	6,0	6,2	6,5	6,8	7,0

Из таблицы 1 следует, что максимум прочности образцов при сварке стальным волноводом соответствует большему времени сварки, чем при волноводе из сплава Д16Т. Так, максимальная прочность при сварке волноводом из сплава Д16Т, равная 8,0 МПа, достигается за одну секунду, тогда как при сварке волноводом из стали 45 за одну секунду мы имеем прочность, равную 7,0 МПа. Очевидно, это связано с меньшей амплитудой колебания рабочего торца стального волновода. Некоторые снижения прочности объясняются также разогревом стального волновода. При исследовании установлено, что прочность сварных соединений, выполненных на стальной и алюминиевой опорах, почти одинакова. В то время как при сварке на опорах из дерева и стекла прочность приблизительно на 40% меньше для лавсановой и капроновой тканей и практически равна нулю для полипропиленовой ткани. При этом сварные швы сильно расплавились со стороны опоры, терялась эластичность и значительно увеличивалась жесткость сварного шва тканей. Очевидно, эти явления обусловлены низкой теплопроводностью дерева и стекла и, следовательно, слабым теплоотводом из зоны сварки.

В зависимости от назначения синтетических тканей применяют различные конструкции швов. Наиболее распространены стачные

(рис. 3а) и накладные (рис. 3б) сварные швы. Ниже приводятся данные о прочности этих швов применительно к рассматриваемым тканям см. табл.2.

Таблица 2.

Ткань (артикул)	Прочность шва, МПа	
	Накладной шов	Стачной шов
Лавсановая ткань (21710/3)	13,8	7,2
Капроновая ткань (22059)	14,0	7,5
Полипропиленовая ткань (24259/1)	12,3	6,5

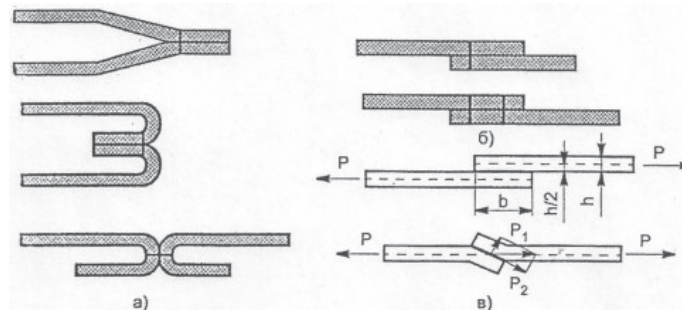


Рис. 3. Сварные швы синтетических тканей (а - стачные, б - накладные) и схема испытания накладных сварных швов (в).

Как следует из этих данных, прочность накладных швов почти на 50% выше прочности стачных швов. Это обусловлено различной работой этих швов при приложении к ним растягивающей нагрузки. Стачные швы при приложении растягивающей нагрузки к верхнему и нижнему слоям ткани в направлении, перпендикулярном шву (по такой схеме проводили испытания), работают на расслаивание. Накладные же швы при этом работают в основном на сдвиг. Составляющая P_1 (рис. 3в), которая образуется вследствие того, что шов под действием реактивного момента занимает равновесное положение, составляет не более 17% внешней нагрузки P_1 , поэтому расслаиванием в данном случае можно пренебречь.

Иногда возникает необходимость многослойной сварки синтетических тканей. Исследовали свариваемость трикотажно-лавсановой ткани, применяемой для фильтрации стерильно чистых веществ. Установили, что время сварки с увеличением числа слоев возрастает, а прочность отдельных слоев определяется изменением характера тепловыделения и теплоотвода при увеличении числа слоев ткани. Так, при трехслойной сварке лавсановой ткани оптимальная прочность при расслаивании первого слоя, равная 7 МПа, так же как и при двухслойной сварке, достигается за время 0,4 с. При этом прочность второго слоя равна 5,2 МПа, а третьего — 3 МПа. Возрастание времени сварки до 0,6 с приводит к понижению прочности первого слоя и повышению прочности второго слоя, так что их прочность достигает одного значения — 6,2 МПа. При продолжительности сварки 0,7 с максимальную прочность, равную 6,2 МПа, имеет второй слой, тогда как первый и третий слои имеют одинаковую прочность, равную 4,2 МПа. Наконец, при времени сварки 0,8 с происходит почти полное передавливание первого слоя, так что его прочность падает до 3 МПа, прочность третьего слоя достигает максимального значения, равного 4,8 МПа, а прочность второго слоя уменьшается до 6 кН/м. Аналогичная картина наблюдается и при сварке четырех слоев этой ткани.

Значительное влияние на прочность сварных соединений тканей оказывает наличие в них нетермопластичных составляющих, например, хлопка, а также специальных покрытий. Авторами проводилось сравнение свариваемости чистой лавсановой ткани толщиной 400 мкм и ткани, состоящей из 33% хлопка и 67% лавсана такой же толщины. Испытания на сдвиг проводились на накладных сварных швах. Добавление хлопка привело к возрастанию времени сварки с 0,2 с (для чистой лавсановой ткани) до 0,6 с, причем максимальная прочность понизилась с 5,6 до 4 МПа. Было показано, что для повышения прочности сварных соединений тканей с добавками хлопка следует увеличивать их толщину. Так, при сварке лавсановой ткани состоящей из 33% хлопка и 67% лавсана, но имеющей толщину 600 мкм, достигалась максимальная прочность 5,8 МПа за сварочное время 0,8 с. Интересно, что падение прочности после достижения максимума с увеличением

времени сварки тканей с хлопком происходит менее резко, чем при сварке чистой лавсановой ткани. Это, вероятно, можно объяснить тем, что хлопковые нити препятствуют полному проплавлению и продавливанию термопластичной составляющей ткани. К тканям, имеющим на поверхности водоотталкивающие покрытия, относятся капроновые ткани типа «болонья», отличающиеся друг от друга различной толщиной и переплетением нитей в полотне. Сравнение свариваемости капроновой ткани толщиной 130 мкм с покрытием и капроновой ткани толщиной 150 мкм без покрытия показало, что время сварки увеличивается с 0,25 с для ткани без покрытия до 0,5 с для ткани с покрытием. Прочность при этом падает с 6 до 4,5 МПа. Это, очевидно, объясняется тем, что покрытие ткани препятствует удовлетворительному протеканию процесса перемешивания макрообъемов размягченного полимера и диффузии микрообъемов.

Из анализа приведенных данных следует, что режимы ультразвуковой сварки капроновых, лавсановых и полипропиленовых тканей довольно близки друг к другу при одинаковых толщине материалов и схеме сварки с применением пьезокерамического преобразователя.

К прочности изделий швейной промышленности обычно не предъявляют высоких требований. Отдельные участки и некоторые детали швейных изделий почти не испытывают нагрузок в швах в процессе эксплуатации (клапаны, воротники, передние швы рукавов, боковые швы изделий, петли). Именно в этих случаях применение ультразвуковой сварки наиболее эффективно [4, 6, 7]. Так, при использовании ультразвуковой сварки для обметки петель на белье и мужских рубашках время изготовления петли составляет 4,8 с, а при обычном способе обметки петель – 24 с.

При изготовлении круглых петель диаметром 13 мм одновременно пробивалось отверстие в ткани и металлической пленке с образованием ободка. Применение в этом случае ультразвуковой сварки позволило сократить время изготовления петли с 49 до 5 с, то есть производительность повысилась в 10 раз. При этом использовали ткани толщиной от 220 до 500 мкм из полипропиленового и капронового волокон в сочетании с шерстью, хлопком и искусственным шелком при содержании синтетического волокна не менее 50%.

Как показали исследования прессовой сварки трикотажа, хорошие результаты достигаются при сварке по фиксированной толщине сварного шва. Для плотных материалов, которые не изменяют своей толщины в диапазоне изменения статического сварочного давления 2–4 МПа. При этом толщина шва равна толщине одного слоя материала независимо от числа слоев (2–4) и вида шва (стачной, накладной).

При сварке пунктирными швами капронового трикотажного полотна капроновой ткани с пленочным покрытием рекомендуется оптимальную амплитуду колебаний принимать в пределах 25–30 мкм, т.е. больше, чем при сварке тканей технического назначения. Оптимальное значение статического сварочного давления для этих тканей составляет 2–3 МПа.

Соединение тканей на основе нетермопластичных волокон может осуществляться при помощи промежуточной термопластичной пленки. Хотя прочность сварных соединений, получаемых при этом, невысока, такой способ может применяться для временного соединения отдельных кусков ткани в ленту, что позволяет осуществлять непрерывный процесс отделки тканей. Соединение нитками в этих случаях часто приводит к браку из-за того, что утолщенные швы мешают тканям проходить через отделочное оборудование.

Исследовали свариваемость тканей из чистых натуральных целлюлозных волокон: бязи, сатина, сорочечной ткани. Сварку проводили через промежуточную полиэтиленовую пленку, толщина которой изменялась от 160 до 300 мкм.

При сварке перечисленных тканей через промежуточные пленки толщиной от 160 до 300 мкм оптимальная амплитуда колебаний, во всех случаях составляла 25–30 мкм, а статическое сварочное давление – 3 МПа. Независимость оптимальных значений параметров режима сварки от свариваемого материала объясняется тем, что соединение образуется в результате размягчения полиэтиленовой пленки и проникновения пластичного полимерного материала в поры ткани под действием статического давления. Очевидно, что размягчение пленки должно достигаться при одном и том же режиме сварки независимо от природы соединяемой ткани. Прочность сварных соединений, однако, будет различной, так как она обусловлена адгезией размягченного полиэтилена к волокнам ткани.

Выводы

1. При сварке с помощью ультразвука лавсановой, капроновой и полипропиленовой тканей толщиной 600 мкм оптимальная свариваемость обеспечивается при одинаковых толщине тканей, схеме сварки, типе сварочных преобразователей в следующем режиме: амплитуда колебаний рабочего торца волновода $A = 25\text{--}30$ мкм; сварочное статическое давление $P_{\text{ст}} = 3$ МПа; величина фиксированного зазора $S = 1,2$ мм; скорость сварки $V = 20$ м/ч.

2. При ультразвуковой сварке синтетических тканей применение пьезокерамических преобразователей увеличивает производительность процесса на 10%.

3. Высота и форма опоры практически не влияют на прочность сварных соединений. Установлено, что прочность соединений, выполненных на стальной и алюминиевой опорах, почти одинакова, в то время как при сварке на опорах из дерева и стекла прочность меньше на 40%. Прочность накладных швов почти на 50% выше прочности стачных швов.

4. Применение ультразвука для обработки петель позволило сократить время изготовления петли по сравнению со швейным производством с 49 до 5 с при амплитуде колебаний не более 40 мкм и времени сварки 5 с. Производительность при этом повысилась в 10 раз.

Литература

1. Соколов А.П. Сварка материалов в швейном производстве. М.: Легкая индустрия, 1988. 72 с.
2. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. М.: Химия, 1985. 399с.
3. Каменев Е.И., Мясников Г.Д., Платонов М.П. Применение пластических масс: Справочник. Л.: Химия, 1985. 448 с.
4. Волков С.С. Сварка и склеивание полимерных материалов: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 376 с.
5. Сварка полимерных материалов: Справочник/Зайцев К.И., Мацюк Л.Н., Богдасhevский А.В. и др./ Под общей редакцией Зайцева К.И. и Мацюк Л.Н., М.: Машиностроение, 1988. 312 с.
6. Волков С.С., Черняк Б.Я. Сварка пластмасс ультразвуком. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1986, 254 с.
7. Мозговой И.В. Основы технологии ультразвуковой сварки полимеров: Учебное пособие. Изд-во Красноярского Ун-та, 1991. 280 с.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Санкт-Петербург: Профессия, 2008. 560 с.

Антипиреновые покрытия, придающие вискозному материалу огнестойкость

Flame retardant composite coating for cellulose

Е.Н. РОДЛОВСКАЯ, В.А. ВАСНЕВ

E.N. RODLOVSKAYA, V.A. VASNEV

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
rodlovskaya@mail.ru

В работе предложены состав и метод нанесения антипиренового композиционного покрытия для тканей на основе целлюлозы. Определены оптимальные концентрации компонентов, позволяющие получить покрытие с максимальной степенью кислородного индекса 46%. Показано, что наблюдаемые огнестойкие эффекты являются следствием комплексного влияния всех составляющих фосфор-, азот-, силоксансодержащей композиции.

Ключевые слова: послойная молекулярная сборка, антипиреновое покрытие, фосфор-, азот-, силоксансодержащая композиция.

A composition and a method of applying a flame retardant composite coating for cellulose based fabrics are proposed in the paper. Optimal concentrations of components, which allow obtaining a coating with a maximum degree of oxygen index of 46%, were determined. It is shown that the observed fire-resistant effects are a consequence of the complex influence of all components of the phosphorus, nitrogen, siloxane-containing composition.

Keywords: layered molecular assembly, flame retardant coating, phosphorus-, nitrogen-, siloxane-containing composition.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-57-59

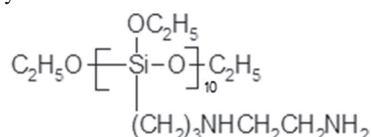
В последние полвека химия и технология кремнийорганических соединений получили широкое развитие. Так, например, кремнийорганические жидкости зарекомендовали себя в качестве различных покрытий, в том числе термостойких, и во множестве других прикладных задач. Сейчас весьма актуальной остается проблема защиты от открытого огня в связи с частыми пожарами. На сегодняшний день очаги возгораний фиксируются во многих регионах мира, но особенно остро данный вопрос стоит в Российской Федерации. По данным МЧС, речь идет более чем о 300 тыс. гектаров. С 2017 года в общей сложности огнем было охвачено ~1300 га территории. Выгорело порядка 535 га, в основном пострадали земли лесного фонда, что является серьезным ударом по экологии.

С другой стороны, общеизвестно, что большинство волокнистых целлюлозных материалов характеризуются легкой воспламеняемостью и повышенной скоростью распространения пламени. Проведенные ранее исследования показали, что для снижения горючести таких волокон целесообразно использовать фосфоразотсодержащие антипирены [1, 2]. В данной работе нами была исследована возможность использования в качестве замедлителя горения целлюлозных волокон фосфоразотсодержащих органосилоксановых покрытий, ковалентно связанных с поверхностью волокон.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали хлопчатобумажную ткань (ЕМРА, Швейцария) плотностью 100 г/м², волокна линейной плотностью 0,33 текс, удельной поверхностью 4,5 м²/г, состоят из 20% ацетата целлюлозы и 80% этилцеллюлозы, производства Франции.

Додекаметокси(декааминоэтиламинопропил)декасилоксан (олигомер I), формулы



был получен методом гидролитической конденсации [3] из аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (Пента, Россия), со-

держание основного вещества 99%, определено методом ГЖХ частичным гидролизом по методике [4]. Спектр ¹H-ЯМР, м.д. (в CDCl₃): 0,58 (20H м., 10CH₂Si); 1,53 (20H м., 10CH₂); 2,37 (10H уш.с, 10NH); 2,58 (40H м., 20CH₂); 2,76 (20H м., 10CH₂); 3,38 (36H с., 12OCH₃), M_w = 1808.

Фосфористая кислота (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 70,1°C, ρ = 1,65 г/см³; параформ (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 120–170°C, ρ = 0,880 г/см³; карбонат аммония (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 58°C; ρ = 1,50 г/см³; уксусная кислота (Sigma-Aldrich), T_{кип} = 117,8°C, ρ = 1,0492 г/см³.

Спектры ЯМР ¹H снимали в дейтерированном хлороформе на спектрометре Bruker AM-600 с частотой 600,13 МГц (стандарт-тетраметилсилан).

ИК-спектры покрытий получены на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы Bruker (Германия) с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки Glady ATR фирмы Pike с алмазным рабочим элементом. Спектры НПВО были скорректированы с использованием программного обеспечения прибора для учета зависимости глубины проникновения излучения в образец от длины (ATR-Attenuated Total Reflection).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе NETZSCH DSC Jupiter STA 449 F3 (Германия).

Кислородный индекс (КИ) определяли по ГОСТ РФ 12.1.044-89. Воспламеняемость определяли по ГОСТ РФ 50810-95.

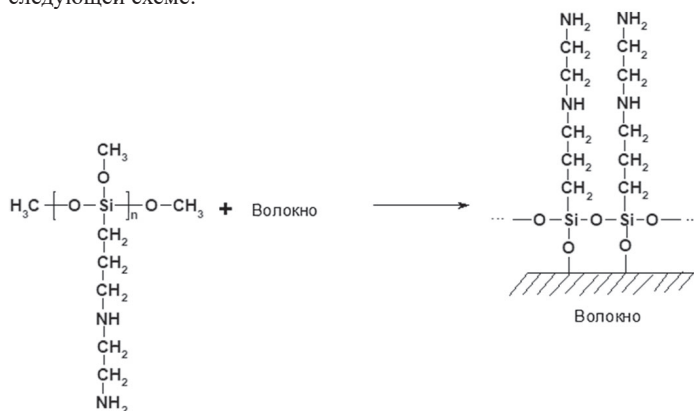
Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи были получены одно-, двух- и трехслойные фосфоразотсодержащие органосилоксановые покрытия.

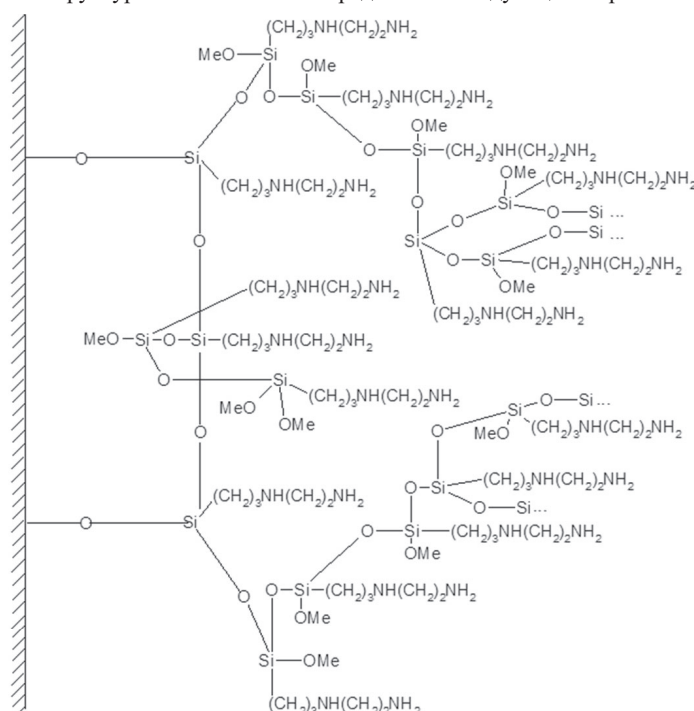
Формирование однослойного фосфоразотсодержащего органосилоксанового покрытия на поверхности целлюлозных волокон проводили методом послойной молекулярной сборки в две стадии. На первой стадии на поверхности волокон ковалентно закрепляли органосилоксановое полимерное покрытие, содержащее у атомов кремния аминопропильные группы. Этот процесс осуществляли смачиванием текстильного материала 0,5%-ным спиртовым раствором олигомера I, содержащего функциональные этоксилинные

группы, способные взаимодействовать с функциональными гидроксильными группами целлюлозных волокон с образованием ковалентных связей. Пропитанный материал сушили на воздухе, после чего проводили закрепление модификатора термообработкой при 100°C в течение 10 минут.

В результате указанной обработки модификатор ковалентно закреплялся на поверхности волокон текстильного материала, образуя органосилоксановое покрытие микроразмерной толщины по следующей схеме:



Количество органосилоксанового покрытия на поверхности волокон определяли после смачивания, сушки и термообработки по увеличению массы материала, выраженному в процентах от исходной массы материала. Если при однократном смачивании, сушке и термообработке текстильного материала привес не достигал требуемых значений, то смачивание, сушку и термообработку материала проводили несколько раз и продолжали до тех пор, пока привес не достигал требуемых значений. Схематично образование 3D-структуры на ткани можно представить следующим образом:



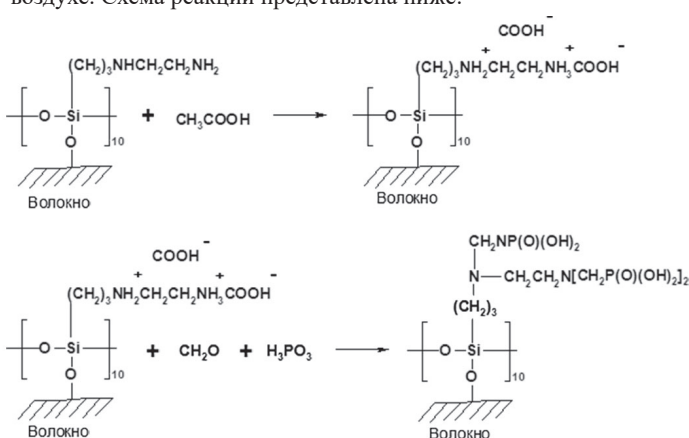
Далее для удобства восприятия мы будем пользоваться изображением мономолекулярного слоя на ткани.

Для придания негорючести вискоза подвергалась реакции Кабачника-Филдса – это метод синтеза γ -аминофосфорильных соединений, заключающийся в одновременном или последовательном действии на NH_3 , первичные или вторичные амины альдегидов или кетонов и гидрофосфорильных соединений.

Обычно реакцию Кабачника-Филдса проводят при 80–120°C в среде полярного растворителя. Побочные процессы – образование α -гидроксифосфорильных соединений и солей в результате алкилирования аминогрупп фосфоэфирными группами соединений, образующихся на первой стадии реакции.

Нами реакция проводилась в смеси растворителей, бензола и диглима. Предварительно материал подвергался протонированию

слабым раствором уксусной кислоты, после чего избыток кислоты отмывали метанолом и образец высушивали на воздухе. Образцы протонировали непосредственно перед модификацией по реакции Кабачника-Филдса. Также, помимо обработанного олигомером материала, в трехгорлую колбу помещался большой избыток параформа и 10% раствора фосфористой кислоты. Полученная смесь кипятилась в течение 2 часов. После чего вискоза промывалась сначала в диглиме, а потом в метаноле и далее высушивалась на воздухе. Схема реакции представлена ниже:



Таким образом, формирование трехслойного фосфоратосодержащего органосилоксанового покрытия проводили методом послойной молекулярной сборки.

В ИК-спектрах модифицированных тканей присутствуют полосы поглощения в области 2926–2856 см⁻¹, соответствующие колебаниям CH₂-групп, перекрывающиеся полосы поглощения в области 1240–1440 см⁻¹, соответствующие колебаниям P=O и Si–O–Si групп, и полоса поглощения в области 1530 см⁻¹, относящаяся к колебаниям протонированной формы аминогруппы NH₃⁺. Полосы поглощения в области 3689 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям P–OH групп кислоты.

Согласно полученным данным (табл. 1), содержание фосфора в образцах модифицированных волокон закономерно повышается при увеличении количества слоев фосфоразотсодержащих органосилоксановых покрытий. Также видно, что с увеличением содержания фосфора и азота в покрытиях повышаются огнезащитные показатели модифицированных волокон. Волокна с трехслойным фосфоразотсодержащим органосилоксановым покрытием обладают достаточно высоким КИ – 56%.

Механизм огнезащитного действия фосфоразотосодержащих органосилоксановых покрытий для целлюлозных волокон исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Было установлено, что термоокислительное разложение исследованных волокон протекает в широком интервале температур (табл. 2). Наличие фосфоразотосодержащего органосилоксанового покрытия на волокнах приводит к снижению максимальной температуры термоллиза. Суммарные потери массы уменьшаются, а карбонизованный остаток (КО) при 850°C значительно (в 4,4–5,4 раза) возрастает. Термораспад исходных и модифицированных волокон происходит в две стадии. При наличии на волокнах покрытий температура максимального разложения модифицированных волокон смещается в область более низких значений (с 360°C для немодифицированных волокон до 270°C для волокон, модифицированных покрытием). При этом происходит снижение $V_{\text{макс.разл.}}$ целлюлозы с 64%/мин. для исходного образца до 30%/мин. для образца с трехслойным покрытием. Замедление процесса термоокислительной деструкции модифицированных целлюлозных волокон в узком интервале температур свидетельствует о том, что уменьшается количество выделяющихся летучих горючих продуктов и вероятность их воспламенения.

Исследование воспламеняемости модифицированных целлюлозных волокон показало, что указанные волокна относятся к группе трудновоспламеняемых материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для снижения горючести целлюлозных волокон целесообразно использовать фосфоратсодержащие органосилоксановые покрытия, замедляющие процессы массотеплопередачи за

Таблица 1. Характеристики модифицированных образцов тканей.

Образец	Количество компонентов на 100 г ткани		Толщина покрытия, мкм	Кислородный индекс КИ*, %	Воспламеняемость
	Органосилоксановое покрытие, г	Фосфоразотсодержащий слой, г			
I	1,1	5,0	135	32	Трудновоспламеняемая
II	5,2	9,6	329	39	Трудновоспламеняемая
III	7,7	19,6	606	46	Трудновоспламеняемая
Волокна без покрытия	0	0	0	20	Легковоспламеняемая

Таблица 2. Результаты ТГА образцов волокон.

Образец	Содержание Р в покрытии, % масс.	Показатели основной стадии разложения				Δm суммарная, %	$V_{\text{макс.разл.}}$, %/мин.	КО** при 850°C, %
		$t_{\text{нач.}} - t_{\text{макс.}}$, °C	Δm^* , %	$t_{\text{макс.}} - t_{\text{кон.}}$, °C	Δm , %			
Волокна без покрытия	0	180–360	65	360–420	28	93	64	2,5
1 слой	1,7	180–290	47	290–350	19	66	39	11
2 слой	3,2	180–280	35	280–345	16	51	34	12
3 слой	5,4	180–270	26	270–340	15	41	30	13,5

* Δm – потеря массы, **КО – карбонизованный остаток.

счет разложения с эндотермическим эффектом в узком интервале температур и смещающие начало разложения целлюлозы в низкотемпературную область. При замедлении процесса термоокислительной деструкции модифицированных волокон уменьшается количество летучих горючих продуктов и вероятность их воспламенения.

Установлено, что огнезащитное трехслойное фосфоразотсодержащее органосилоксановое покрытие обеспечивает повышение кислородного индекса с 20 до 46 %.

Литература

1. Стрекалова Ю.В., Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. // Химические волокна, 2003, № 4, С.26.
2. Wang G., Huang Y., Hu X. // Progress in Organic Coatings V. 76. № 1. 2013. P.188.
3. Родловская Е.Н., Измайлов Б.А., Васнев В.А., Комарова Л.И., Луйксаар С.И., Краюшкин М.М., Барачевский В.А., Кобелева О.И., Валова Т.М. // Высокомолек. соед. Сер. Б, 2011, Т. 53, № 6, С.988.
4. Стернина Л.Ф., Струкова В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Федотов А.Ф., Киреев В.В. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2002, т. 44, № 4, С.723.

Авиационные ориентированные органические стекла АО-120 и АО-120А Aviation oriented organic glasses AO-120 and AO-120A

Е.Г. СЕНТЮРИН, И.В. МЕКАЛИНА, М.К. АЙЗАТУЛИНА, И.В. ОРЛОВА

E.G. SENTJURIN, I.V. MEKALINA, M.K. AIZATULINA, I.V. ORLOVA

ФГУП «ВИАМ», Москва

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow

glass627@viam.ru

Описано, как на основе теоретических представлений об ориентационных явлениях в полимерах впервые в ВИАМ разработана и широко реализована в промышленности технология ориентации авиационных органических стекол, обладающих высокими физико-механическими свойствами и долговечностью в эксплуатации. Органическое стекло АО-120 стало основным материалом остекления многих самолетов. Описано восстановление производства авиационных оргстекла в период кризиса конца 90-х годов, создание стекла АО-120А с более высокими физико-механическими и оптическими свойствами.

Ключевые слова: органические стекла, полиметилметакрилат, ориентация, авиационное остекление.

It is described how, based on theoretical concepts of orientation phenomena in polymers, the technology of orientation of aviation organic glasses with high physicomechanical properties and durability in operation was developed and widely implemented in the industry for the first time in VIAM.

Organic glass AO-120 has become the main glazing material for many aircraft. The restoration of the production of aviation organic glasses during the crisis of the late 90s and the creation of AO-120A glass with higher physicomechanical and optical properties are described.

Keywords: organic glass, polymethylmethacrylate, orientation, aviation glazing.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-60-62

Фундаментальные научные исследования о связи молекулярного строения полимеров с их физическими свойствами, особенностях их стеклообразного и высокоэластического состояния послужили основой для практической реализации при создании теплостойких органических стекол, использованных в авиации в качестве конструкционных материалов. Только в ВИАМ возможно комплексное решение проблем остекления не только в направлении создания оргстекла и слоистых материалов на их основе, но и творческое участие специализированных лабораторий по созданию герметиков, крепежных лент, прозрачных эластомеров, лакокрасочных материалов, методов испытаний всех материалов остекления. При этом опыт эксплуатации не только учитывается при создании новых материалов, но и является основанием для постоянного совершенствования серийных материалов с учетом изменившихся требований к авиационной технике [1–3].

В настоящее время основными материалами, предназначенными для изготовления деталей остекления авиационной техники, являются органические стекла. На примере работ по созданию авиационных органических стекол видна характерная для Федерального Государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации, система научной работы на всем пути создания материалов, начиная с исходных продуктов, получения основных материалов, технологии их переработки, совершенствования материалов и конструкций на их основе по результатам опытных летных испытаний и эксплуатации [1–2].

Авиационные оргстекла являются важнейшими конструкционными неметаллическими материалами внешнего контура самолета. Они должны обеспечивать необходимые прочностные характеристики изделия, обладая при этом высокими оптическими свойствами. Длительное время для остекления самолетов использовалось пластифицированное полиметилметакрилатное стекло (СО-95). Оргстекло с рабочими температурами в интервале $\pm 60^\circ\text{C}$ продолжает эксплуатироваться и сегодня для остекления самолетов со скоростью до 1М.

Отечественная авиация никогда не останавливала своего развития. Потребовалось создать скоростные истребители (со скоростью $\geq 2,5\text{М}$). Необходимо было создать тяжелые самолеты, способные летать со скоростью $\geq 2\text{М}$ в течение нескольких часов. Отсюда новые задачи для материалов авиационного остекления [4–5].

Начиная с 1954 года, в соответствии с Постановлением правительства о создании теплостойких стекол, начальник лаборатории «самолетного остекления» ВИАМ М.М. Гудимов сумел привлечь большой коллектив инженеров ОКБ и производственных предприятий, ученых НИИ АН СССР, химической и авиационной промышленности, институтов Высшей школы. К участию в решении этой проблемы был приглашен академик В.А. Каргин.

На основании этих работ были созданы и исследованы десятки составов теплостойких стекол.

В отличие от зарубежных, отечественные оргстекла создавались на базе линейных полимеров, что обеспечивало их высокую технологичность при переработке, надежность и длительный ресурс в эксплуатации (более 15 лет) [6–7].

С учетом теоретических положений об ориентационных явлениях в полимерах впервые в нашей стране в ВИАМ разработана, а в дальнейшем широко реализована в промышленности технология ориентации органических стекол [8–9].

Ориентированные стекла изготавливаются методом плоскостного растяжения при температуре выше температуры размягчения. Ориентация органического стекла значительно повышает его пластические свойства. Ударная вязкость возрастает в 1,5–2 раза, разрывные удлинения – в 1,5–2 раза, стойкость к растрескиванию под напряжением – в 10–1000 раз. Температура начала проявления вынужденно эластических деформаций (температура хрупкости) смещается в область низких температур. Ориентированное оргстекло менее чувствительно к концентраторам напряжений, обладает, в отличие от неориентированного органического стекла, локальным разрушением при ударных испытаниях, в том числе и в условиях избыточного давления [10–11].

В качестве примера результатов коллективной работы отечественных ученых и инженеров при ведущем участии коллектива

ВИАМ можно привести создание авиационного ориентированного стекла марки АО-120. В качестве исходного для ориентации применено полиметилметакрилатное стекло линейного строения СО-120А, которое первое время применялось на всех самолетах с максимальной скоростью полетов в течение 3–15 минут до 2,1М при температуре на внешней поверхности до 100°C. Ресурс – до 5 лет [12–13].

Ориентированное полиметилметакрилатное стекло АО-120 на основе технологии ориентации стекла СО-120А, получаемого на основе исходного мономера высокой частоты, до сих пор остается основным материалом остекления многих эксплуатирующихся отечественных самолетов. Максимальная скорость в течение 3–15 минут – до 2,35М при температуре на внешней поверхности до 135°C.

Первоначально стекло АО-120 производилось на каждом авиационном предприятии по технологии ВИАМ на оборудовании, проектируемом и производимом НИАТ. Однако потребности в стекле быстро увеличивались.

Во времена СССР на заводах самолетов производили больше, чем во всем мире. Соответственно, требовалось создание технологий получения оргстекла, обеспечивающих многотоннажное производство оргстекла для высокоскоростных самолетов.

Такое производство было создано на заводе «Оргстекло» в г. Дзержинске (ДОС). Производство включало все стадии сложной технологии – производство исходных химических продуктов, наработку исходного метилметакрилата (ММА), полимеризацию и изготовление неориентированных стекол и их ориентацию [14–15].

Произошедшие в стране в конце 90-х годов политико-экономические изменения отразились на объемах производства авиационной техники. Сократились предприятия химического производства. Из-за отсутствия полномасштабных заказов снизилось качество основных авиационных стекол СО-120А и АО-120, полностью прекратилось производство не имеющего себе равных в мире теплостойкого стекла Э-2, и оно не может быть восстановлено по экологическим и экономическим причинам.

Для решения возникших проблем было предложено в рамках государственно-частного партнерства организовать научно-производственную кооперацию на базе соглашения между ФГУП ВИАМ, ФГУП «НИИ Полимеров им. Академика В.А. Каргина» и малого предприятия по производству ориентированного стекла ООО «Рошибус». Это предложение было поддержано и реализо-

вано под руководством Генерального директора ФГУП «ВИАМ» академика РАН Е.Н. Каблова.

Созданный научно-производственный союз позволил не только сохранить достижения в области производства и обеспечения предприятий авиационной промышленности высококачественными отечественными авиационными стеклами, но и до настоящего времени обеспечивает создание новых оргстекол и технологических процессов, необходимых для развития отечественного авиастроения [16].

Большим успехом следует считать результат совместных исследований с ООО «Рошибус», работающим по лицензионному договору с ФГУП «ВИАМ», существенное усовершенствование технологии изготовления ПММА ориентированного стекла линейного строения на основе неориентированного стекла СО-120А, производство которого налажено на опытном заводе ФГУП «НИИ Полимеров». ООО «Рошибус» выпускает ориентированное стекло АО-120А, предназначенное для остекления самолетов с повышенными требованиями по оптическим характеристикам. Стекло АО-120А по показателям физико-механических и оптических характеристик значительно превосходит серийное стекло АО-120.

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики ориентированных оргстекол АО-120 и АО-120А.

Ориентированное стекло АО-120А изготавливается в крупногабаритных листах с максимальными линейными размерами до 2050×2300 мм толщиной от 2 до 18 мм по технологическому регламенту, разработанному в соответствии с производственными ФГУП «ВИАМ».

Предельные отклонения от толщины у стекла АО-120А ниже, чем у стекла АО-120 при равной или более высокой степени ориентации. По оптическим показателям «угловое смещение» и «игра изображения» у обоих ориентированных стекол величины установлены равными неориентированным стеклам такой же толщины (методика определения и нормы в соответствии с ГОСТ 10667-90). Для стекол АО-120А дополнительно впервые применена методика контроля оптических характеристик по разработанной технологической инструкции АО «НИТС» для силикатных стекол. Методика заключается в измерении отклонения теневой картины ячеек эталонной сетки при проектировании на экран через испытываемые стекла. При этом угол проектирования эталонной сетки и контролируемая зона стекла устанавливается индивидуально, по заданию конкретного потребителя.

Таблица 1. Сравнительные характеристики ориентированных оргстекол АО-120 и АО-120А.

Показатели	АО-120 ТУ 6-02-5757599-121-90		АО-120 ТУ2216-005-2558743-2001	
1. Назначение и габариты	Для остекления самолетов и вертолетов: от 1450×1450 мм, до 1600×2100 мм		Для остекления самолетов с повышенными требованиями по оптическим характеристикам: от 1700×1850 мм до 2050×2300 мм	
2. Номинальная толщина, мм	Предельные отклонения от толщины, мм	Степень ориентации, %	Предельные отклонения от толщины, мм	Степень ориентации, %
2	±0,35	58	±0,25	73
12	±1,00	41	±0,8	58
16, 18	-	-	±1,2	58
3. Внешние качественные показатели: царапины не грубые, шт. точки /шт./ не более ворсинки свыше 6–10 мм, шт., не более	13 Ø 3–10 мм 8		10 Ø 2–8 мм 2	
4. Оптические показатели; отклонение теневой картины в зависимости от угла визирования	Отсутствует контроль		Введена методика контроля	
5. Физико-механические свойства: ударная вязкость, кДж/м ² , не менее, до 4 мм 8–2 мм 16–18 мм предел текучести при растяжении, МПа, не менее до 4 мм 8–12 мм 16–18 мм	28 31–34 – 78,4 83,3 –		35 39 39 80 85 85	
Правила приемки – количество листов в партии:	100		50	

В стеклах АО-120А практически полностью отсутствуют дефекты по показателям «внешнего вида» – царапины, точки, ворсинки, даже те, которые в меньшем количестве и с размерами по сравнению с АО-120 допущены в технических условиях на стекла АО-120А. Эффект повышения качества ориентированного стекла АО-120А достигнут за счет введения в технологию 100% обязательной механизированной шлифовки и полировки оргстекло после ориентации на специальных современных установках, оклейки стекол после ориентации специальной защитной самоклеющейся пленкой, не оставляющей на поверхности стекол следов клея, защищающей поверхность от царапин и потертостей.

Большинство передовых авиационных предприятий перешли на применение стекла АО-120А взамен ранее применявшегося стекла АО-120.

Авторы статьи благодарят директора ООО «Рошибус» Владимира Хаимовича Розенблюма за долголетнюю совместную работу, бескорыстную взаимопомощь в интересах отечественного авиастроения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного направления 15.4: Оптические материалы и материалы остекления («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Литература

1. 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.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
4. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи //Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС – ВИАМ. 2002. С.23–47.
5. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В., Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
6. Сентюрин Е.Г., Богатов В.А., Петрова А.П., Мекалина И.В. Гудимов М.М. – 100 лет со дня рождения выдающегося ученого и организатора науки: буклет /под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: ВИАМ 2013. 25 с.
7. Каргин В.А. Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия. 1967. 228 с.
8. Складов Н.М. Путь длиною в 70 лет – от древесины до суперматериалов. /под общ. ред. Е.Н. Каблова. //М.: МИСИС – ВИАМ 1994. С. 370-373.
9. Перов Б.В. Основы создания и применения ориентированных органических стекол в авиационной технике. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук. ВИАМ. 1972.
10. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия. 1981. С. 216.
11. Харитонов Г.М., Мякотина Л.С. Работа остекления фонарей скоростных самолетов в условиях полета //Термопласты в авиационной технике: сборник трудов конференции. М.: ВИАМ. 1974. С. 26–32.
12. Яковлев Н.О. Влияние высокоэластической деформации на напряженно-деформированное состояние авиационных органических стекол: Автореферат дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2013. С. 24.
13. Сентюрин Е.Г., Богатов В.А. Авиационные органические стекла. Проблемы и перспективы. //Авиационные материалы и технологии. 2004. № 3. С. 3–6.
14. Акользин С.В., Фролков А.И. Восстановление работоспособности теплостойкого авиационного остекления при ремонте и эксплуатации //Авиационная промышленность. 2014. № 1. С. 41–44.
15. Приемопередающее устройство: пат. 2293742 Рос. Федерация; заявл. 10.12.2000; опубл. 10.05.03.
16. Приемопередающее устройство: пат. 220984 Рос. Федерация; заявл. 02.11.2001; опубл. 10.01.04.
17. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) //Авиационные материалы и технологии. 2017. №3. С. 81–86.

Биополимеры: спасение или утопия?

Biopolymers: rescue or utopia?

В.В. АБРАМОВ, Н.М. ЧАЛАЯ

V.V. ABRAMOV, N.M. CHALAYA

НО «Союз переработчиков пластмасс», г. Москва

Association of Plastic Processors, Moscow

Tschalaya@yandex.ru

по материалам профессора Кристиана Бонтена, Институт технологий полимеров, г. Штутгарт, Германия
(Комментарии и добавления авторов статьи выделены курсивом).

Based on materials of Professor Dr. Christian Bonten, Universitat Stuttgart Institut für Kunststofftechnik
(Comments and author additions are in italics)

В данной публикации изложены материалы зарубежных специалистов, касающихся терминологии и видов биоразлагаемых пластмасс по сферам их применения. В статье представлена классификация биопластиков, даны определения биоразлагаемости, возобновляемости и компостируемости. Приведены примеры наиболее приемлемых областей применения биоразлагаемых пластмасс.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, полимеры на биооснове, биоразлагаемые добавки, продукция из биополимеров

This publication presents materials of foreign experts on the terminology and types of biodegradable plastics in their areas of application. The article presents the classification of bioplastics, gives the definition of biodegradability, renewability and compostability. Examples of the most acceptable scopes of biodegradable plastics are given.

Keywords: biodegradable polymers, bio-based polymers, biodegradable additives, products from biopolymers

Проблема широкого использования биополимеров – далеко не простая. Большое число потребителей пластмасс считают, что использование биополимеров взамен полимерных материалов позволит решить как экологические проблемы защиты окружающей среды, так и вопросы более рациональной утилизации использованных изделий из пластмасс. При этом не всегда оценивается проблема использования возобновляемых сырьевых ресурсов для производства пластмасс.

С целью наиболее полного описания процессов получения и применения биоразлагаемых пластмасс и для разъяснений терминологии, в т.ч. «биополимеры и биопластмассы», авторы получили разрешение и воспользовались материалами презентации проф. др.инж. Кристиан Бонтен/Christian Bonten/ из Universitat Stuttgart Institut für Kunststofftechnik, которая была представлена на конференции Полимер Плаза во время выставки Интерпластика-2019 в Москве [1].

В данной публикации будут изложены материалы зарубежных специалистов по терминологии и видам биоразлагаемых пластмасс, а также по сферам их применения.

Часто авторы информационных материалов свободно пользуются терминами – биополимеры, биопластмассы, биопластики, биоразлагаемые полимеры, биоразлагаемые пластики и т.д. В связи с этим очень важно разобраться с терминологией. Мы предлагаем использовать следующие определения терминов.

Биополимеры (данные википедии) – класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входящие в состав живых растительных организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды. В частности, наиболее известные – целлюлоза, крахмал, декстрин и др. [2].

Какие пластики можно называть биоразлагаемыми? Если взять за основу два критерия – тип сырья (ископаемое или возобновляемое) и способность пластиков самопроизвольно распадаться в окружающей среде (та самая биodeградация) – эксперты предлагают делить пластики на четыре группы [3]:

1. Небиоразлагаемые пластики из ископаемого сырья: полиэтилен, полипропилен, ПВХ, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полистиролы, полибутилентерефталат, поликарбонаты, полиуретаны и другие.
2. Условно биоразлагаемые пластики из ископаемого сырья – синтетические материалы из углеводородного сырья, способные подвергаться биodeградации. К ним относятся традиционные пластики, модифицированные при помощи особых добавок вроде добавки d2w.
3. Небиоразлагаемые пластики из природного сырья – «классические» пластики типа полиэтиленов, ПВХ, сырьё для которых частично или полностью получают из биомассы.
4. Биоразлагаемые пластики из природного сырья.

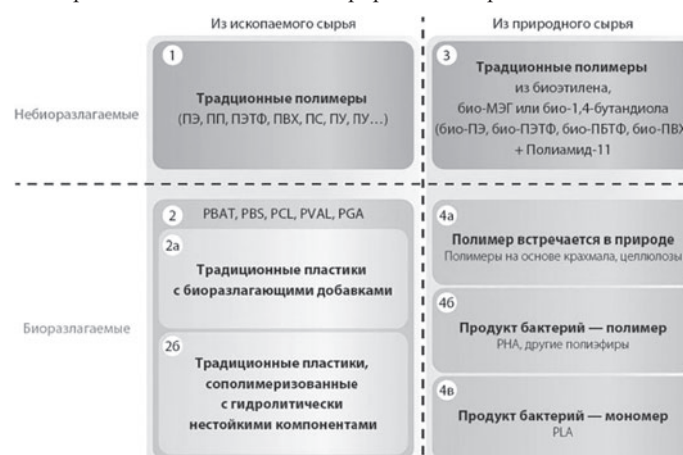


Рис. 1. Классификация биопластиков.

Профессор Кристиан Бонтен предлагает следующие определения биоразлагаемости и компостируемости.

Биоразлагаемость – биологический процесс органической материи, которая за счет жизнедеятельности микроорганизмов (бактерий и грибов) полностью преобразовывается в воду, CO₂/метан, энергию или новую биомассу.

Возобновляемость – термин используется в отношении ресурсов, которые могут быть восстановлены максимум в течение двух поколений (например – кукуруза, рожь, трава, бактерии). Их преимущества – сокращение выбросов CO₂, независимость от природного газа и нефти.

Компостируемость – это свойство материала. «Компостируемый» материал – сертифицированный в качестве биоразлагаемого материал, который преобразуется в компост за определенные сроки в контролируемых условиях (например, в компостных кучах). В Европе существуют требования к компостируемости материала по стандарту EN 13432 (ASTM D6400):

- химическая характеристика – органическая доля > 50%; предельные значения токсичных компонентов.
- биоразлагаемость – при проведении лабораторного теста не разлагаются или разлагаются на субстанции максимум 5%, остальные разлагаются до CO₂, H₂O, солей и биомассы.
- компостируемость – определяется полевыми испытаниями, норма – 90% фрагментов по размеру < 2 мм по прошествии 12 недель.
- экотоксичность – частота прорастания специальных растений >90 % в неочищенной почве.

Данным высоким требованиям практически соответствуют только пленки. Изделия большей толщины перед компостированием необходимо измельчать.

Для четкой маркировки компостируемых пластмассовых изделий существуют различные сертификаты (с соответствующими логотипами). В различных странах существуют свои нормы по «компостируемости» отходов.

Таблица 1. Сертификаты компостируемости.

Сертификаты компостируемости						
Организация	DIN CERTCO / European Bioplastics	AIB Vincotte	BPI/USCC	certificat-sydhstys (FSWA)	Airfall Norge	JBPA
Место	Германия	Бельгия	США	Финляндия	Норвегия	Япония
Стандарт	EN 13432 ASTM D6400	EN 13432	ASTM D6400 ASTM D6668	EN 13432	EN 13432	GreenPla certification scheme
Логотип						
	[Quelle: bioplastics.org]	[Quelle: bewusskaufen.at]	[Quelle: neglcompost.com]	[Quelle: oves.be]	[Quelle: noe.gr.no]	[Quelle: oves.be]

Биологическое разложение полимеров может осуществляться атакой пластиковой поверхности бактериями и энзимами.

Энзимы (ферменты) – обычно белковые молекулы рибонуклеиновых кислот (РНК) или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. РНК – одна из трёх основных макромолекул, которые содержатся в клетках живых организмов и играют важную роль.

Атака: энзимы способны разрывать некоторые полимерные цепи под дополнительным воздействием за счет механических нагрузок, воздействия субстанций, облучения.

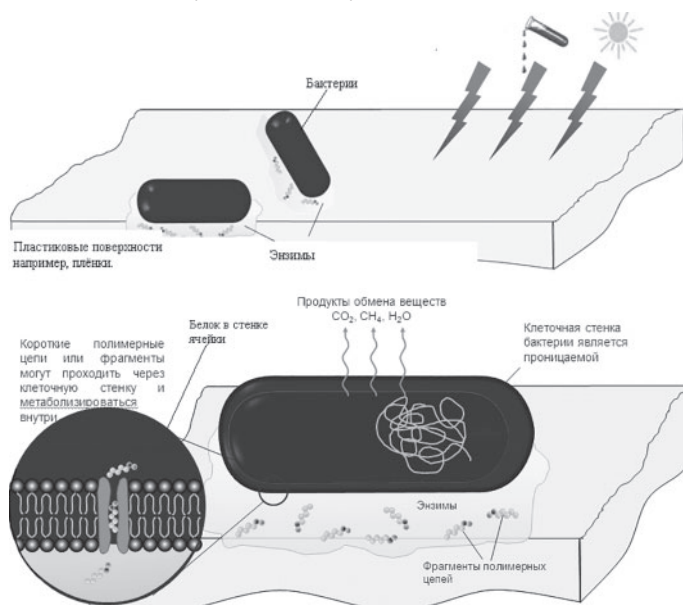


Рис. 2. Схемы биологического разложения полимеров.

Учитывая незначительный практический опыт в России по переработке новых биоразлагаемых полимеров, представляем краткие данные этих материалов.

PPC и PEC – сополимеры полипропилена и полиэтилена соответственно;

PLA – полилактиды; PLA бленды (смеси);

PBAT – полибутиратадиптерфталат; PBAT бленды;

PBS – полибутилсукцинат, PBS бленд;

PHA – полигидроксиполлактон;

PHB – полигидроксиполлактон;

PHBV – полигидроксиполлактон-валерат сополимер;

PCL – полиэтиленгликоль;

PEG – поликапролактон.

Термин «биоразлагаемость» иногда используется заведомо неправильно в мошеннических целях. Обычные пластмассы могут быть смешаны с небольшим количеством биоразлагаемых или других быстро распадающихся веществ. В окружающей среде они распадаются в подходящих условиях на едва видимые компоненты (пластиковая «пыль»), которые в течение продолжительного времени накапливаются в нашей пищевой цепочке. Их биологическая деградация никогда не была доказана. Не существует биоразлагаемых PE, PP, PA и PET! Всегда спрашивайте сертификацию по стандарту EN 13432 и логотип.

Часто в литературе к биоразлагаемым полимерным материалам относят не биоразлагаемые полимеры, а, например, полиолефины, наполненные биоразлагаемым наполнителем. Такие смеси не отвечают требованиям «биоразлагаемый материал», так как они под действием природных факторов только разрушаются в дисперсный продукт (порошок), но их полимерная основа остаётся неразрушенной. Например, к таким пластмассам относятся условно разлагаемые полимеры с наполнителем d2w.

Добавка d2w, разработанная английской компанией Symphony, играет роль катализатора, способствующего разрушению углеродных связей в молекулах полимера и их окислению через определённое время. Она составляет 1% от общей массы основного материала. Такая упаковка в принципе может называться биоразлагаемой, но это не совсем правильно.

Единой терминологии в этой сфере до сих пор нет. Чтобы изделие с добавками перешло в статус «чистого биоразлагаемого», этому должен предшествовать этап его механического разрушения. У чистых же биоразлагаемых пластиков этой предварительной стадии нет, либо она не особенно выражена по времени и уровню внешнего воздействия. Добавка d2w для биоразложения требует определённого времени для разрушения полимера и определённых условий воздействия света, температуры и т.д. В России при низких температурах и отсутствии воздействий света (при попадании на полигон) она перестает выполнять свои функции в полной мере.

В 2015 году суд Милана постановил, что пластиковые пакеты и другая упаковка, содержащая добавку d2w, юридически не могут продаваться как «биоразлагаемая упаковка» в соответствии с европейскими стандартами рынка. Такое решение было принято в результате рассмотрения дела, возбужденного против итальянской фирмы KromaBatch, которая занимается реализацией данного химического вещества. Суд вынес решение, заявив следующее: тот факт, что пластмассы, содержащие добавку d2w, деградируют в большей степени, чем традиционные пластмассы, является недостаточным основанием, чтобы считать такую упаковку соответствующей европейскому стандарту промышленного компоста EN 13432.



Рис. 3. Извлеченный заводской компост (США), загрязненный псевдо-биопластиком.

Промышленный стандарт EN 13432 предполагает следующее: чтобы пластиковое изделие могло называться биоразлагаемым, экспериментально должно быть доказано, что оно разлагается на 90% в течение 90 дней.

Таким образом, «разлагаемые окислением» добавки, которые состоят из переходных металлов (кобальт, марганец, железо, цинк), поддерживают процессы окисления и расщепления полимерных цепей в традиционных полимерах под воздействием света, воздуха и тепла. В результате цепного распада образуются крошечные, едва заметные частицы, которые не разлагаются биологически (производители присадок до сих пор не доказали это), попадают в пищевую цепочку и накапливаются.



Рис. 4. Мастер-батч с «органическими материалами».

К этим типам «разлагаемых материалов» относится мастер-батч с органическими добавками. В них есть доля биоразлагаемых материалов, например, целлюлоза или крахмал, которые разлагаются в течение нескольких недель.

Важным моментом является то, что биоразложению подвержена только указанная доля. Оставшиеся 95–98% обычных полимеров будут фрагментироваться на едва видимые пластиковые частицы, которые не подвержены биологическому разложению.

Биоразлагаемые пластмассы на биооснове производятся из возобновляемого сырья. «Биобазированный» (биоразлагаемые пластики из природного сырья) – это свойство материала и продукта. Пластмассы на биооснове могут быть получены, например, из различных углеводов, таких как крахмал, лигнин.

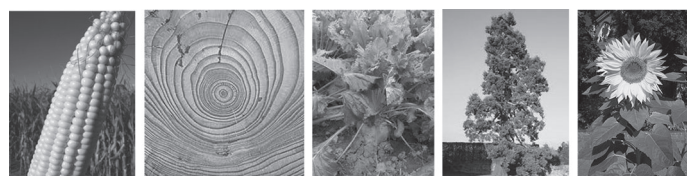


Рис. 5. Примеры происхождения пластмасс на биооснове.



Рис. 6. Направления использования биологического сырья.



Рис. 7. Диаграмма глобального использования собранной сельскохозяйственной биомассы в 2008 году [4].

До сих пор производство биоразлагаемых полимеров из биомассы является незначительным. Объемы био-пластмасс в настоящее время составляют 0,72 млн т/в год, что соответствует 0,02% современных сельскохозяйственных угодий.

Ископаемые энергоносители основаны на выделении «древнего» CO_2 исключительно из возобновляемых источников углерода.

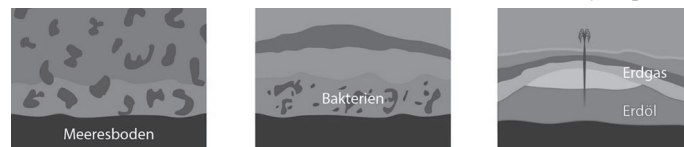


Рис. 8. Схема образования ископаемых углеводородов.

Миллионы лет назад многие мертвые организмы затонули в море. Со временем части морей высыхали, и многие слои накладывались друг на друга. Под воздействием высокого давления и температур анаэробные бактерии превращали организмы в ископаемые углеводороды. Из года в год мы добываем ископаемые углеводороды, которые хранились в течение миллионов лет в виде биомассы, и используем их сегодня.

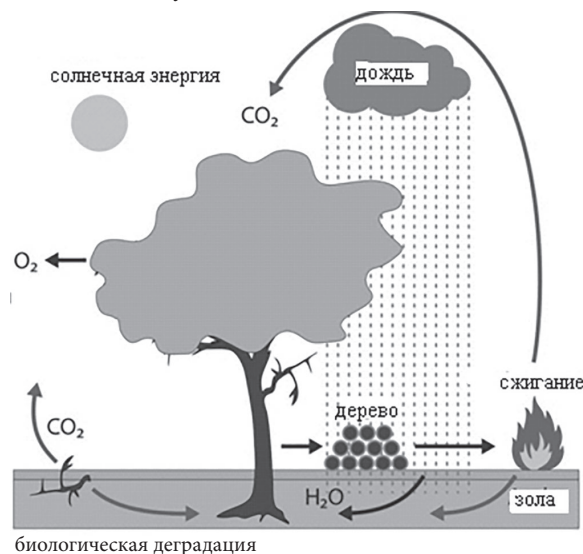


Рис. 9. Пример замкнутого цикла круговорота CO_2 .

Растения накапливают CO_2 во время роста в виде углеводов. Происходит снижение уровня CO_2 в окружающей среде. Гниение растения высвобождает такое же количество CO_2 , которое накопилось, и даже при сжигании растений производится такое же количество CO_2 , которое накопилось, т.е. растения «нейтральны в отношении CO_2 ».

Таким образом, сжигание ископаемого топлива увеличивает в любом случае количество CO_2 в атмосфере земли.

Полимеры на биооснове и биоразлагаемые пластмассы

Биоразлагаемые пластмассы: PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы. Польза для общества: альтернативный способ утилизации

Полимеры на биооснове: (только возобновляемое сырье, не биоразлагаемые): био-PE, био-PVC, био-PA, био-PUR. Польза для общества: сокращение выделения CO_2 из ископаемого сырья, независимость от нефти.

Дизельное топливо

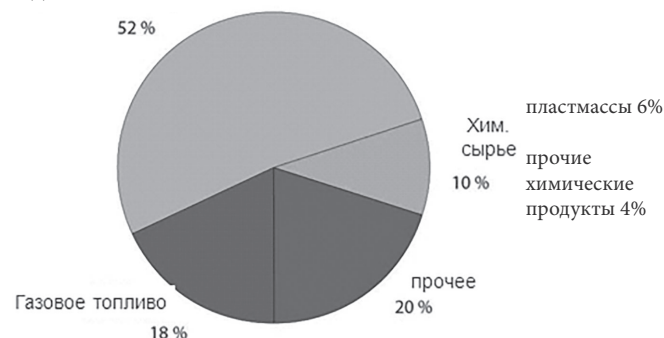


Рис. 10. Диаграмма использования ископаемого сырья в различных отраслях.

Существующие биополимеры уже обладают оптимальным набором свойств, но специфические требования отдельных сфер применения зачастую невыполнимы. Кроме того, как правило, по технологическим свойствам такие пластмассы часто уступают традиционным.

Могут ли биополимеры спасти мир?

Нефть и продукты её переработки в основном используются для производства энергии (первичный энергоноситель). Пластмассы на биооснове обладают важным преимуществом с точки зрения обеспечения потребностей общества после нефтедобычи. Однако, несмотря на растущее использование возобновляемого сырья, полимерная промышленность сама по себе не может спасти мир.

Ведь лишь около ~2,6% потребления нефти, например, в Германии относится к производству пластмасс. Еще 3,4% – это производство клеев, лаков.



Рис. 11. Схема – от биополимера к продукту из биопластика.



Рис. 12. Биополимеры.

Под термином «переработка» мы обобщаем в технике все этапы процесса, необходимые для изготовления полимеров с определенными свойствами. Эти свойства во многих случаях специально разработаны для определённой продукции.

Сферы применения продукции из биополимеров: водонепроницаемые мешки для мусора; пузырчатая плёнка и прокладки; упаковка для продуктов глубокой заморозки; сетки для упаковки овощей и фруктов; подгузники; кейтеринг; офисные расходные материалы; косметические принадлежности; сельскохозяйственные плёнки и детали; бытовые электротовары; игрушки и подошвы обуви.

Выводы

Рынок биоразлагаемых полимеров имеет устойчивое развитие с потенциалом в будущем. К биоразлагаемым полимерам относятся PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы, а также PBAT, PBS.

Компостируемые пластмассы, сертифицированные по EN 13432, специально разработаны для биопереработки (промышленного компостирования). С этой целью в Европе они отмечены уникальным логотипом – значком в виде распада.

Как только доля рынка вырастет в достаточной мере, будет экономически выгодно отсортировывать компостируемые пластмассы для создания новых и ценных рынков для организации утилизации отходов полимеров на биооснове (только возобновляемое сырьё). К возобновляемым полимерам относятся PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы, а также био-PE, био-PA, био-PUR, био-PET.

Полимеры на биооснове, не пригодные для компостирования (например, био-PE), идентичны своим обычным химическим аналогам и могут перерабатываться в рамках существующих технологических рециклинга.

В потоке РЕ-отходов любое загрязнение (как компостируемые, так и обычными PS, PP, PET) не должно превышать определенной доли в процентах.



Рис. 13. Примеры оптимального использования биоразлагаемости пластмасс.

Заключение

Термин «биополимеры» охватывает как биоразлагаемые пластики, так и полимеры на биооснове.

Используемые биопластики состоят из различных бережно отобранных биополимеров и целенаправленно введенных добавок.

До сих пор нет возможности выполнить все требования некоторых сфер применения. Высокие температуры и требования высокой стойкости к воздействию определенных сред, как и технологические свойства, могут вносить ограничения или исключать применение биопластмасс.

Социальная польза пластмасс на биооснове заключается в экономии ископаемого CO₂, а также в ограничении использования дефицитной нефти.

Социальная польза биоразлагаемых пластмасс заключается в более экологичной утилизации использованных изделий из пластмасс, которые неизбежно попадают в окружающую среду.

Однако биоразлагаемость пластиков не должна провоцировать простую утилизацию отходов в окружающую среду. Пластмассовые отходы должны собираться и перерабатываться отдельно. Пластмассы – это ценный материал!

Таким образом, сбор и утилизация биоразлагаемых пластмасс должна происходить отдельно от вторичных отходов пластмасс, иначе они будут отрицательно воздействовать на свойства и качество конечного продукта из вторичных пластмасс.

Литература

1. Кристиан Бонтен /Christian Bonten/. Universitat Stuttgart Institut für Kunststofftechnik. Презентация на конференции Полимер Плаза на выставке Интерпластика-2019, Москва.
2. Источник: <https://ru.wikipedia.org/>.
3. Источник: www.imorganic.ru/bioplasic/
4. Источник: Пластмассы 8/2012; Оригинальный источник
5. http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Landwirtschaft/Markt-Statistik/Ernte2013_Bericht+Anlagen.pdf?__blob=publicationFile

Высокотехнологичная разработка СИБУРа

От R&D до промышленного выпуска

Сегодня Россия приняла ряд вызовов, в частности, в импортозамещении сырья, катализаторов и оборудования, а также в выпуске высокотехнологичной продукции, увеличении глубины переработки нефти и газа. Однако технологий отечественного производства в нашей стране по-прежнему мало, а решение этих задач невозможно без высокотехнологичных процессов.

Инновации в СИБУРе

В России в последние годы для строительства новых производств приобретаются лицензии иностранных разработчиков. Этот подход имеет свои плюсы. Компания не тратит время и ресурсы на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (R&D). Но с другой стороны, этот путь не подразумевает развития. Технологии приобретаются за рубежом, а не создаются в стране.

СИБУР – одна из немногих отечественных компаний, которая инвестирует в развитие собственных интеллектуальных активов. Разработка и внедрение собственных технологий – одна из приоритетных задач компании. Успешным примером работы в этом направлении может послужить технология получения альфа-олефина – сомономера для синтеза высокомаржинальных марок полиэтилена.

Полиэтилен с добавлением альфа-олефинов можно применять в производстве особо прочных изделий с высокими эксплуатационными качествами при низких и высоких температурах. Он также отличается химической стойкостью к кислотам, щелочам и другим химическим реагентам. Например, в мировой нефтехимии полиэтилен высокой плотности с добавлением альфа-олефинов используется для изготовления современных медицинских изделий, ламинированных и растягивающихся пленок, упаковок для расфасовки горячих продуктов, для водопроводных труб и многого другого.

Собственная технология производства альфа-олефинов – серьезное научное достижение. Благодаря этой разработке, СИБУР сможет независимо от логистических рисков и санкционных ограничений производить современные марки полиэтилена, а также расширить свои лицензионные активы.

«Сотрудники НИОСТа разработали способ получения альфа-олефина с применением специального катализатора, который благодаря дополнительной активации стал более селективным. Это позволило существенно повысить эффективность технологии. Ранее этого никто не делал. Если технология будет иметь коммерческий успех, это позволит локализовать производство не только для собственных текущих и перспективных мощностей по полиолефинам, но и выйти на экспорт», – рассказывает один из создателей технологии и куратор проекта Владимир Бушков.



От нуля до установки

Концептуальные исследования по разработке технологии получения альфа-олефинов стартовали в НИОСТе в 2007 году. В работе были задействованы специалисты из разных отраслей – ученые, инженеры, экономисты, менеджеры. За годы развития технология прошла путь от лабораторной стадии до создания опытно-промышленной установки.

На первоначальном этапе невозможно понять, как пойдет реакция в промышленных объемах, какие проблемы возникнут в работе оборудования, какие будут нормы расхода сырья и энергоресурсов. Все это повышает инвестиционные риски. Поэтому в большинстве случаев разработки необходимо масштабировать. При создании технологии получения альфа-олефина масштабирование осуществлялось в три этапа:

- 1 этап: на лабораторной установке производительностью 1 кг продукта в сутки осуществляли подбор компонентов катализатора, режимов работы, выясняли основные закономерности проведения процессов;
- 2 этап: была собрана модельная установка, на которой продукт выпускался в непрерывном режиме до 1 кг в час. Здесь разработчики впервые столкнулись с рядом технологических трудностей, которые невозможно было увидеть на лабораторном уровне, поэтому была проведена работа по устранению выявленных проблем, повышению выхода целевого продукта и стабильности процесса;
- 3 этап: была построена опытно-промышленная установка производительностью 300 тонн в год. На ней подтверждена масштабируемость процесса, возможность получения готового продукта



требуемого качества, проверены и усовершенствованы применяемые технические решения, а также оптимизированы расходные нормы по сырью. На этом этапе была наработана опытная партия продукта в объеме, достаточном для промышленных испытаний у производителя полиэтилена.

Проектирование и строительство опытно-промышленной установки обошлись компании в несколько сотен миллионов рублей. В рамках реализации проекта на территории R&D-центра были возведены: отдельное здание узла производства катализатора, объекты наружной установки, компрессорная, закрытая факельная установка; полностью реконструирована технологическая цепочка цеха опытных установок. Работами по проектированию и строительству управлял отдельно выделенный проектный офис.

«Строительство опытно-промышленной установки оказалось капиталоемким. В законодательстве одни и те же требования к промышленным объектам, эксплуатируемым десятилетиями, и опытным установкам, которые нарабатывают опытные партии в течение года-двух, – считает Айрат Хусаинов, руководивший проектом строительства установки с 2014 по 2016 годы. – В работе проектировщиков сегодня мало творчества, их основная задача – соблюсти нормы, даже если они не оказывают существенно-го влияния на эффективность или безопасность. И это проблема российского инжиниринга в целом, которая отчасти объясняет дороговизну масштабирования собственных разработок».

Защита идей

На протяжении всех этапов создания данной технологии специалисты отдела по интеллектуальной собственности НИОСТа осуществляли её патентно-правовое сопровождение.

Прежде всего, ещё в начале лабораторных исследований они изучили существующее на тот момент патентное поле других компаний и далее, уже на постоянной основе, осуществляли мониторинг вновь появляющихся публикаций патентов и заявок. Это позволило ученым не повторить, а значит, не нарушить патентное поле чужих разработок, а разработать собственную технологию, отличную от тех, что предлагали другие компании.

Другой важной задачей патентно-правового сопровождения стала патентная защита.

«Первые изобретения были созданы ещё на раннем этапе разработки. Ученые в НИОСТе тогда только начали изучать процесс в лаборатории и сразу достаточно быстро выявили важные закономерности, благодаря которым был разработан способ получения эффективной каталитической системы со своим уникальным компонентным составом. Это и стало основой для дальнейшего развития собственной разработки», – рассказала Мария Богомолова, начальник отдела интеллектуальной собственности НИОСТа.

Однако большинство патентоспособных решений было создано именно на этапе масштабирования, в ходе которого специалисты научного центра, сталкиваясь с трудностями перехода от лабораторной стадии к пилотной установке, шаг за шагом находили новые пути решения этих трудностей. Если говорить детальнее, то это применение новых добавок в процессе, оригинальных решений по минимизации побочных химических реакций, альтернативных конструкций реакторного оборудования и системы разделения продуктов реакции и др.

Опытно-промышленный выпуск

Строительство опытно-промышленной установки было завершено в апреле 2016 года. Далее разработчики провели испытания и усовершенствование технологии, оптимизировали состав катализатора, протестировали компоненты различных поставщиков. Все это легло в основу исходных данных для проектирования промышленной установки, разработка которых выполнялась совместно с инжиниринг-партнером Technip France.

«Мы сравнили эту технологию с аналогичными в мире и считаем ее конкурентоспособной, – оценил проект руководитель группы разработок и научных расчетов Technip France (Lion) Фабрис Беттон. – Когда будет построена промышленная мощность, СИБУР сможет продавать эту технологию другим компаниям».

В 2017 году в «Казаньоргсинтез» была отправлена наработанная в НИОСТе опытно-промышленная партия альфа-олефина, с использованием которого был выпущен серийный полиэтилен, соответствующий всем требованиям по качеству и эффективности процесса полимеризации.

«Достигнутые результаты – это итог совместной работы сплоченной и мотивированной команды и, не побоюсь этого слова, ЭНТУЗИАСТОВ в науке, эксплуатации, инженерии и управлении. Люди действительно горели этим проектом, искали решения, улучшения и возможности. Работа в проекте – хороший пример того, как может сплотить общая цель», – отмечает Айрат Хусаинов.



Следующий шаг

В настоящее время инвестиционный комитет компании принял решение о начале разработки проектной документации промышленной установки. Прорабатывается возможность ее строительства на одном из предприятий СИБУРа. Генеральным проектировщиком выбрано ОАО «НИПИгазпереработка».

«Решением инвестиционного комитета начато проектирование промышленной установки ЛАО (линейного альфа-олефина) в г. Тобольске, на площадке ООО «ЗапСибНефтехим». В течение 2019 года будет разработана и передана на экспертизу проектная документация. Для достижения поставленных целей сформирована команда профессионалов, состоящая из экспертов по проектированию, закупкам, контролю бюджета. Хочется отметить также всестороннюю вовлеченность в проект коллег из НИОСТ и НИПИГАЗ», – отмечает руководитель проекта Константин Лебедев.

В научном центре продолжают работы по совершенствованию технологии. Основные усилия направлены на усиление патентной защиты технологии в целом и отдельных технических решений. Ведутся исследования по разработке способов синтеза компонентов каталитического комплекса, это позволит снизить себестоимость готовой продукции.