

2019
7-8

Пластические
массы

ИЗДАЁТСЯ с 1931 года

70 лет НИИ полимеров имени академика В.А. Каргина

- | | | | |
|---|----|---|----|
| ◇ 70 лет НИИ полимеров имени академика В.А. Каргина. И.И. Козлова, В.П. Луконин | 3 | ◇ Способ очистки N-циклогексилмалеимида – сомономера для теплостойких метакриловых сополимеров оптического назначения. Н.Ю. Ладилова, А.В. Живодеров, И.Ю. Макарова, М.Н. Лёшина, П.В. Корниенко, К.В. Шишин | 26 |
| ◇ Влияние технологических параметров получения пластифицированных поливинилбутиральных плёнок на их оптические и физико-механические свойства. М.М. Егоров, В.И. Милов, М.К. Тимин, Т.П. Мухина, В.С. Смирнов, О.А. Сивова, Е.В. Табаева, Н.И. Горбуля, И.И. Козлова, К.В. Шишин | 7 | ◇ УФ-отверждаемые полимерные материалы для аддитивных технологий. А.Ф. Мурох, О.Н. Кленович, О.А. Синеокова, З.С. Хамидулова | 36 |
| ◇ Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений. Д.А. Аронович | 9 | ◇ Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликоль-метакрилатов и сополимеров на их основе. Д.В. Орехов, К.В. Шишин, М.В. Савинова, О.А. Казанцев, Д.М. Каморин, В.И. Логутов | 38 |
| ◇ Синтез и загущающие свойства сополимеров акриловой кислоты и алкокси(C12-C14)олигоэтиленгликоль-метакрилатов. М.В. Савинова, Д.В. Орехов, К.В. Шишин, О.А. Казанцев, А.С. Симагин, В.И. Логутов, Е.А. Большакова | 16 | ◇ Поливинилхлоридные пластизоли для гетерогенного напольного покрытия. Г.В. Рыбачук, М.К. Тимин, В.С. Смирнов, Т.П. Мухина, О.А. Сивова, В.И. Милов, Е.В. Табаева, И.И. Козлова, К.В. Шишин | 42 |
| ◇ Теплостойкость и атмосферостойкость сополимерных органических стекол. Ю.П. Горелов, И.А. Шалагинова, Ю.В. Волосова, П.В. Корниенко, К.В. Шишин | 20 | ◇ Повышение теплостойкости акрилового адгезива оксазолидонсодержащими олигоуретанами. О.А. Синеокова, З.С. Хамидулова, Г.Н. Червякова, Л.Н. Белодёв | 45 |
| ◇ Изучение особенностей суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ. Е.С. Ключин, А.А. Холодов, О.А. Сацкевич, И.А. Грицкова | 23 | ◇ Получение и свойства композитов на основе полиметакрилимидов и углеродных нанотрубок. К.В. Шишин, П.В. Корниенко, О.А. Казанцев, Э.Х. Фаттахова, Н.П. Шишкин, А.П. Сивохин | 49 |

Структура и свойства

- | | |
|---|----|
| ◇ Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства. А.В. Саморядов, Е.В. Калугина, В.В. Битт | 52 |
| ◇ Влияние модификаторов различной химической природы на эксплуатационные свойства эпоксидных связующих для композитов на основе волокон из СВМПЭ. Е.А. Беляева, А.Ф. Косолапов, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, С.В. Шацкий, Е.С. Ананьева, А.Н. Блазнов | 57 |

Сырьё и вспомогательные материалы

- | | |
|---|----|
| ◇ Светорассеивающий композиционный материал на основе полистирола, полиэтилена и стеклянных полых микросфер. И.З. Файзуллин, К.Е. Голубчикова, С.И. Вольфсон | 62 |
|---|----|

Применение

- | | |
|--|----|
| ◇ Влияние процессинговой добавки 3М Dynamar FX5911 на стыковую сварку труб на основе ПЭВП и технологичность процесса экструзии. Т.В. Макаров, Р.И. Васильев, А.С. Ивушкина, А.А. Паршин, А.В. Сухинина, Е.В. Калугина | 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

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф. член-кор. РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнева

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 23.08.2019 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 760

www.macizdat.ru

70 лет НИИ полимеров имени академика В.А. Каргина**70th anniversary of the V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute***И.И. КОЗЛОВА, В.П. ЛУКОНИН**I.I. KOZLOVA, V.P. LUKONIN*

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл.

JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

kozlova@nicpr.ru

В 2019 году НИИ полимеров (г. Дзержинск Нижегородской обл.) отмечает 70 лет со дня основания. За эти годы из небольшой лаборатории организация превратилась в крупный научно-исследовательский и производственный центр, обеспечивающий ведущие российские промышленные предприятия современными полимерными материалами. Представлен краткий обзор истории становления института, созданных и выпускаемых материалов.

In 2019 the Polymer Chemistry and Technology Research Institute (Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region) celebrates 70 years since its foundation. Over the years, the organization has evolved from a small laboratory into a large research and production center that provides leading Russian industrial enterprises with modern polymer materials. A brief overview of the history of the institution, created and produced materials is presented.

В послевоенные годы перед заводом «Рулон» (сейчас – «Дзержинское оргстекло») была поставлена задача получить органические стёкла с новым комплексом физико-механических свойств. К работам, направленным на повышение «серебростойкости» (стойкости к поверхностному растрескиванию) и термостойкости органических стёкол, был привлечен Валентин Алексеевич Каргин (1907–1969, академик АН СССР с 1953 г.). По инициативе В.А. Каргина при заводе была организована лаборатория московского ГосНИИОХТ, которая в соответствии с приказом Минхимпрома от 5 сентября 1949 года была выделена в отдельную структурную единицу. С этой даты начался отсчет истории НИИ полимеров. До конца своей жизни В.А. Каргин был научным консультантом института, решал научно-технические и организационные вопросы.

Лаборатории был присвоен номер 10, общее количество сотрудников на момент её создания составляло 39 человек. Руководитель лаборатории Р.Я. Хвиливицкий (1914–1988) – уроженец Санкт-Петербурга, в 1938 году окончил Ленинградский технологический институт, затем работал в Ленинградском НИИ пластмасс. В 1941 году Р.Я. Хвиливицкого направляют в командировку в Дзержинск для организации выпуска пуленепробиваемого стекла на заводе «Рулон». С началом Великой Отечественной войны он остаётся на заводе, а затем и навсегда в Дзержинске. За разработку конструкции авиационной брони и организацию её производства на заводе «Рулон» в военное время ряду инженерно-технических работников завода, в том числе Р.Я. Хвиливицкому, в 1946 году была присуждена Сталинская премия. Со дня организации лаборатории №10 и до конца своих дней Р.Я. Хвиливицкий трудился в НИИ полимеров.

В составе лаборатории №10 были организованы четыре сектора: синтеза мономеров, изделий прозрачной брони, испытаний и полимеризации. Сектор полимеризации решал проблемы полимеризации метилметакрилата (ММА) и модификации полиметилметакрилата (ПММА). Опытной базы у лаборатории не было, опытные работы проводились в производственных цехах завода «Рулон».

С 1950 года научным консультантом лаборатории №10 становится московский профессор А.А. Берлин (1912–1978) – крупнейший ученый в области химии и технологии высокомолекулярных соединений. Вместе с В.А. Каргиным А.А. Берлин консультировал сотрудников института, прочёл курс лекций. По предложению А.А. Берлина были начаты работы по модификации свойств ПММА за счёт сополимеризации ММА с другими мономерными метакриловыми соединениями, что привело к повышению абразиво- и теплостойкости органических стёкол.

В октябре 1951 года постановлением правительства лаборатории была реорганизована в «отдел С» ГосНИИОХТ, при котором разрешалось создать опытную базу. Начальником отдела стал Р.Я. Хвиливицкий, а заместителем руководителя отдела по научной части был ученик В.А. Каргина – Е.Е. Рылов, впоследствии возглавивший московский ВНИИмедполимер, одним из инициаторов создания которого также был академик В.А. Каргин.

В «отделе С» были созданы четыре лаборатории: синтеза и органических стёкол, изделий прозрачной брони, испытаний и опытных работ. В 1952 году в отделе была организована научно-техническая библиотека, фонд которой комплектовался с 1949 года и насчитывал уже около 12 тысяч томов книг, журналов, справочников и другой литературы. В 1953 году «отдел С» возглавил Михаил Алексеевич Рубцов (1913–1996), имевший огромный опыт практической работы на заводе «Рулон». Все военные годы М.А. Рубцов работал на заводе «Рулон» и в качестве начальника цеха был одним из организаторов производства листового органического стекла.

В 1951 году на территории «Заводостроя» (сейчас – завод «Капролактама») была организована ещё одна структурная ячейка ГосНИИОХТ – филиал, которому были поручены работы по поливинилхлориду (ПВХ). Директором филиала был назначен Н.С. Навроцкий, работавший до этого на «Заводстрое». Размещался филиал в здании старой медико-санитарной части «Заводостроя».

В филиале первоначально было три лаборатории: лаборатории синтеза ПВХ, сополимеров винилхлорида (ВХ) и органического синтеза. В 1953 году к ним добавилась лаборатория физико-химических и аналитических исследований. С момента создания филиала в нём была собственная опытная установка по синтезу ПВХ и сополимеров ВХ. Лаборатории филиала занимались в те годы вопросами повышения качества выпускаемого ПВХ, сокращения времени полимеризации ВХ, стабилизации ПВХ, исследованием полимеризации ВХ в суспензии, эмульсии, а также сополимеризацией ВХ с другими мономерами. По результатам проведенных по этой тематике работ сотрудниками института К.С. Минскером и Г.Т. Федосеевой в 1972 году была опубликована монография «Деструкция и стабилизация поливинилхлорида».

Лаборатория синтеза ПВХ позднее была разделена на две лаборатории, одна из которых занималась разработкой технологии получения эмульсионного, а затем и микросуспензионного ПВХ, а другая создавала новые марки суспензионного ПВХ. Специалисты этой лаборатории стали разработчиками ГОСТ 14332-78 «Поливинилхлорид суспензионный».

В 1960-е годы были созданы ещё две лаборатории, в компетенции которых находились разработка и совершенствование процес-

сов и оборудования для производства различных марок ПВХ, а также подготовка исходных данных для проектирования промышленных производств ПВХ. Одной из этих лабораторий руководил В.М. Ульянов, в соавторстве с другими специалистами института опубликовавший в 1992 году книгу «Поливинилхлорид».

Лаборатория органического синтеза занималась разработкой технологий синтеза новых мономеров и вспомогательных веществ для полимеризации. В дальнейшем в лаборатории были созданы и внедрены в разные годы в производство технологии синтеза материалов для медицины: цианакрилатные клеи, дезинфицирующие препараты («Цетаклор», «Церигель», «Алкацетам», «Офтал»), радиопротекторы для терапии онкозаболеваний, мономеры для композитных стоматологических материалов, комплексный полимерный носитель КПП-1 для лекарств пролонгированного действия, полимерные носители для создания биоспецифических сорбентов очистки крови и др.

Позднее из этой лаборатории выделились две группы, на основе которых были созданы две новые лаборатории: синтетическая (для усовершенствования процесса получения капролактама и синтеза стабилизаторов ПВХ), руководимая Е.Н. Зильберманом, и аналитическая.

В синтетических лабораториях были разработаны новые мономеры, повышающие термостойкость авиационных органических стекол, различные добавки, сшивающие агенты, инициаторы для улучшения физико-механических свойств полимерных материалов. Е.Н. Зильберманом были написаны монографии «Получение и свойства поливинилхлорида» (1968) и «Реакции нитрилов» (1972), ставшие настольными книгами для многих последующих исследователей.

В 1954 году «отдел С» и филиал на территории «Заводстроя» были объединены в единый филиал московского ГосНИИОХТ, директором которого становится Н.С. Навроцкий, проработавший в этой должности до 1964 года. В 1959 году был построен новый корпус, в котором расположились лаборатории по направлениям ПВХ и цех ПВХ.

В 1960 году опытное производство филиала было преобразовано в опытный завод, первым главным инженером которого стал М.А. Рубцов. В это время началось быстрое развитие филиала, выполнявшего крупные государственные заказы по оборонной и народно-хозяйственной тематике и обеспечившего научно-техническими разработками многие предприятия отрасли. В состав опытного завода вошли три технологических цеха (мономеров, оргстекла, синтеза ПВХ) и один вспомогательный цех, объединивший КИП и механическую службы, электро- и транспортно-хозяйственный участок. В 1966 году в состав опытного завода вошёл и цех переработки ПВХ-композиций (жестких, пластифицированных и пластизолов).

Развитие отечественной химической промышленности побудило специалистов филиала вместе с работниками завода «Рулон» заняться созданием производства нового класса органических соединений на основе мономеров акрилового ряда – олигоэфиракрилатов (ОЭА). Инициатором работ по ОЭА был А.А. Берлин – один из немногих отечественных ученых академического профиля, который сумел некоторые свои научные идеи довести до широкомасштабного производства. Под руководством А.А. Берлина специалисты института и завода «Рулон» в начале 1950-х годов создали первое в СССР промышленное производство ОЭА марок ТГМ-3, МГФ-9 и ТГМФ-11.

Позднее А.А. Берлин помогал организовать в филиале сначала группу, а затем и лабораторию ОЭА. По разработкам филиала и завода «Рулон» крупнотоннажные производства ОЭА были созданы также на Дзержинском заводе «Заря» и Новомосковском химкомбинате.

Создание производств ОЭА и разработка различных марок продуктов этого класса дало возможность в 1970-х годах испытать их в составе ПВХ-пластизолов, а также при непосредственном участии А.А. Берлина создавать новые материалы на основе ОЭА и сополимеров ВХ.

ОЭА нашли широкое применение при изготовлении совершенно нового для отечественной промышленности класса продуктов – герметиков анаэробного (т.е. в отсутствие кислорода воздуха) действия,

созданных в конце 1970-х годов. Герметики – один из наиболее прогрессивных продуктов, разрабатываемых специалистами института и выпускаемых опытным заводом НИИ полимеров до сих пор и нашедших применение во многих отраслях промышленности.

Не забывали институт и горьковские-нижегородские ученые. Осенью 1953 года в «отдел С» приехал известный специалист по органической химии Г.А. Разуваев (1895–1989, академик АН СССР с 1966 г.) с предложением начать совместную работу по синтезу и испытанию новых перекисных соединений. С этого момента началось его плодотворное сотрудничество со специалистами института. Профессор в буквальном смысле слова учил молодых специалистов института основам эксперимента и началам теоретической органической химии. Под руководством Г.А. Разуваева и при его активном участии были выполнены многочисленные исследования по химии перекисных и металлоорганических соединений, по изучению стереоспецифической полимеризации; по синтезу, реакциям и превращениям гетероциклов и многим другим направлениям.

Среди ученых, консультирующих научные направления института, был и другой выдающийся горьковский учёный – профессор А.В. Рябов (1908–1975), заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений, декан химического факультета и директор НИИ химии при ГГУ им. Н.И. Лобачевского. А. В. Рябов консультировал тематику теплостойких авиационных органических стекол.

Творческий вклад академиков В.А. Каргина и Г.А. Разуваева, профессоров А.А. Берлина и А.В. Рябова в развитие НИИ полимеров трудно переоценить. Выдающиеся российские учёные помогали не только в решении сложнейших научных проблем, но и способствовали становлению высококвалифицированных учёных в стенах института. Докторские степени в 1960-е годы получили сотрудники института Е.Н. Зильберман, В.С. Этлис и К.С. Минскер; в 1970-е – Б.П. Штаркман, А.П. Синеоков, Ю.В. Овчинников, А.Е. Куликова, С.А. Аржаков, Д.Н. Борт и В.В. Гузеев, в 1980-е – В.М. Ульянов, В.Р. Лихтеров, Л.С. Богуславская, А.И. Дьячков, Г.Ф. Вытнов и В.А. Фомин.

В 1977–2000 годы в институте работал собственный диссертационный совет по специальностям «Органическая химия» и «Высокомолекулярные соединения». Более 100 сотрудников НИИ полимеров, а также других НИИ и вузов региона защитили кандидатские диссертации на заседаниях этого совета.

В конце 1950-х годов потребители поставили вопрос о выпуске крупногабаритных стёкол толщиной 18–20 мм с температурой размягчения 120°C. Коллектив филиала с успехом решил эту проблему, создав стекло СО-120, которое было внедрено на заводе «Рулон». Ориентированное стекло марки АО-120 на основе переработки стекла СО-120 до настоящего времени является основным материалом для остекления российских самолётов.

Уникальным достижением отечественной науки и промышленности было создание высокотеплостойких органических стёкол на основе полифторакрилатов марок ТЭ-2 и СО-200, не имеющих аналогов в мире, способных работать в конструкциях самолётов при температурах 180–200°C. В 1957 году работавший в московском ГосНИИОХТ химик-органик А.Я. Якубович (1905–1970) предложил идею создания органического стекла на основе мономера Э-2 с температурой размягчения выше 180°C. Получаемое стекло оказалось по всем показателям равноценным стеклу из ПММА, а по теплостойкости значительно превосходило, что позволило использовать его в новых сверхзвуковых самолётах. В начале 1970-х годов специалисты института С.А. Аржаков, М.А. Рубцов, И.В. Чекмодеева и К.В. Яровых за эту разработку получили Государственную премию СССР. Примерно в это же время в институте впервые в СССР был разработан материал «Гиполан» для жестких контактных линз.

Началом истории развития исследований по переработке полимеров в институте можно считать создание в 1957 году специальной группы по переработке пластмасс под руководством Б.П. Штаркмана, опубликовавшего впоследствии (в 1975 году) по результатам работ монографию «Пластификация поливинилхлорида». В составе этой группы начинали трудовую деятельность в институте молодые специалисты и его будущие руководители – С.А. Аржаков и В.В. Гузеев.

В 1962 году группа была реорганизована в лабораторию переработки пластмасс. Первой работой, внедренной лабораторией в промышленное производство, было создание винипласта, позволившее дзержинскому заводу «Заря» начать выпуск винипласта в соответствии с ГОСТ. Актуальность вопросов, которыми занималась лаборатория, была настолько высока, что в 1964 году был создан отдел переработки полимеров, состоявший уже из нескольких лабораторий. Работа по созданию новых ПВХ-материалов в институте шла настолько успешно, что в 1967 году рецептурная лаборатория отдела переработки была разделена на две самостоятельные лаборатории. Одной из них была поручена разработка жёстких ПВХ-материалов, другая лаборатория начала заниматься разработкой пластифицированных материалов для различных областей экономики.

Таким образом, к середине 1960-х годов в институте, кроме решения очень важных, но частных задач по улучшению качества существующих органических стёкол, была активно начата разработка новых материалов (новых марок оргстёкол и других материалов на основе акрилатов и ПВХ). Направления научно-технической деятельности института в этот период характеризуют многоплановость и важность работ, выполненных коллективом института в интересах различных отраслей промышленности СССР в целом и региона в частности.

В 1964 году филиал был реорганизован в самостоятельный Союзный НИИ хлороорганических продуктов и акрилатов. Директором был назначен С.А. Аржаков, который работал в этой должности до 1980 года. При С.А. Аржакове НИИ полимеров получает статус головного отраслевого института страны.

В 1965 году для решения остро стоявших вопросов создания новых полимерных материалов для электротехнической промышленности была организована лаборатория пластиков во главе с В.В. Гузеевым. С учетом специфики разработки пластиков различного назначения лаборатория была разделена на четыре группы: электротехнических пластиков, термостойких электроизоляционных пластиков, пластиков для оболочек кабелей, физико-химических исследований. Разработки изоляционных пластиков велись в институте и раньше – в лаборатории под руководством К.С. Минсера была разработана рецептура пластика с морозостойкостью минус 50°C. Эту рецептуру нужно было внедрять в промышленность, а многие другие – разрабатывать.

В 1966 году определились два основных научных направления лаборатории: разработка и исследование композиций ПВХ, содержащих порошкообразные наполнители, и композиций на основе пластифицированных смесей ПВХ с каучуками. К 1970 году лабораторией было разработано 13 новых рецептов пластиков. В 1969 году два пластика успешно прошли испытания в Италии на фирме «Фиат». В начале 1970-х годов была разработана рецептура пластика для последующего радиационного модифицирования. Изоляцию из этого пластика подвергают облучению γ -лучами или электронами, после чего материал становится сшитым и теряет способность к необратимым деформациям под нагрузкой при температуре до 200°C. Сотрудники лаборатории были разработчиками ГОСТ 5960-72 «Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей».

С 1967 года в институте проводилась разработка технологии получения пастообразующего ПВХ, используемого для производства пластизолов, применяемых в различных отраслях промышленности, в т.ч. и оборонной. А уже в следующем, 1968 году, в лаборатории пластиков началось создание технологии производства пластизолов на основе ПВХ, в т.ч. на основе пастообразующих марок, разработанных специалистами института.

В.В. Гузеев руководил лабораторией кабельных пластиков и пластизолов до назначения директором института в 1980 году. Впоследствии (в 2012 году) им была подготовлена и опубликована монография «Структура и свойства наполненного ПВХ».

Важной датой в истории института был 1968 год, когда ему в подчинение передали Саратовский филиал ГОСНИОХТ, который был филиалом НИИ полимеров до конца 1998 года. Теперь это самостоятельный институт.

В 1969 году институту было присвоено имя академика В.А. Каргина. В то время институт активно строил новые корпуса, стройка

продолжалась до 1983 года, в котором было завершено строительство и пуск комплекса герметиков.

В это время в исследовательских лабораториях и на опытном производстве решались вопросы усовершенствования производственной технологии метакриловых мономеров, разработки новых видов органического стекла, акриловых сополимеров, акриловых дисперсий, полиакрилатов, анаэробных клеев и герметиков, поливинилхлоридных и многих других материалов. В решении задач технического перевооружения и развития опытного завода большую помощь оказывал собственный проектно-конструкторский отдел.

В 1970-е годы в институте была разработана целая гамма материалов для Волжского автозавода – акриловые клеи и герметики, поливинилхлоридные пластикаты и пластизоли. Производства ПВХ-пластикатов, акриловых клеев и герметиков были размещены в цехах опытного завода НИИ полимеров, а производство ПВХ-пластизолов для автомобилестроения было организовано в Куйбышевской (сейчас – Самарская) области, поближе к автозаводу. Специалисты института курировали это производство до его ликвидации в начале 2000-х годов. В эти годы в институт постоянно с лекциями приезжали члены академии наук В.А. Кабанов, Н.А. Плате, В.П. Зубов, Н.Ф. Бакеев.

В это же время активно проводились работы по созданию новых полимерных материалов для различных отраслей промышленности, таких как светотехническое оргстекло, прозрачная светостойкая плёнка из ПВХ для растениеводства, ПВХ-композиция для изготовления высокопрочных труб для горячего водоснабжения и канализации, ПВХ-пластизоли для детских игрушек; акриловые и поливинилхлоридные композиции для изделий медицинского назначения; ПВХ-композиции для обуви, в т.ч. спортивной; композиции на основе акрилатов и ПВХ для изготовления тары и упаковки в пищевой промышленности. Для оборонной промышленности проводились разработки новых полимерных материалов – органических стёкол, в т.ч. для очковых стёкол противогазов, связующих для смесевых твёрдых ракетных топлив, акриловых герметиков и ПВХ-пластизолов. Перспективы развития отдельных научных направлений деятельности подразделений института активно обсуждались на заседаниях секций ученого совета «Акрилаты» и «Поливинилхлорид», а общая стратегия развития организации – на заседаниях ученого совета института.

В конце 1970-х годов специалисты института разработали исходные данные для проектирования, а затем осуществляли научно-техническое сопровождение первого и единственного в СССР производства микросуспензионного ПВХ, используемого в производстве пластизолов. Производство размещалось в Западной Украине и многие годы снабжало качественным полимером отечественных производителей искусственных кож, линолеума и товарных пластизолов. В 1977–1978 годах в НИИ полимеров была разработана и внедрена на заводе «Капролактам» технология получения специального вида суспензионного ПВХ – для наполнения пластизолов. Этот вид ПВХ, крайне необходимый, например, в производстве линолеума промазным способом, сейчас не производится в России и целиком импортируется из Западной Европы.

Максимального развития институт достиг к началу перестройки, когда он выполнял крупные государственные заказы для оборонных и других отраслей промышленности, обеспечивал научно-техническими разработками многие предприятия нашей страны. Тогда в составе института было более тридцати научно-исследовательских лабораторий и восемь цехов опытного завода, в которых работало около 3,5 тысяч сотрудников.

В трудные 1980–2007 годы руководителем института был В.В. Гузеев, благодаря которому институт сохранил свою работоспособность и продолжал разработки новых полимерных материалов.

В 1990-е годы НИИ полимеров начал успешное сотрудничество с фирмами США, Канады, Японии, Южной Кореи, Швейцарии, Бельгии и других стран, разрабатывая по их заказам новые полимерные материалы. В 1999 году за разработку анаэробных клеевых и герметизирующих материалов коллектив сотрудников института был награжден премией Правительства РФ в области науки и техники. С 2005 года НИИ полимеров участвует в выполнении

мероприятий федеральных целевых программ, с 2009 года по настоящее время – подпрограмм 3 и 4 государственной программы Российской Федерации «Развитие оборонно-промышленного комплекса» и других государственных программ.

В 2008 году генеральным директором НИИ полимеров назначен профессор В.П. Луконин. С этого времени увеличился приток молодых кадров в институт. Работая рядом с опытными учеными, молодые специалисты успешно осваивают многолетний опыт разработок полимерных материалов, благодаря чему появляются новые перспективы развития НИИ полимеров. В настоящее время АО «НИИ полимеров» входит в холдинг «РТ-Химкомпозит» государственной корпорации Ростех.

Основными традиционными направлениями деятельности НИИ полимеров сегодня являются: разработка и малотоннажное производство органических стекол на основе (со)полимеров ММА; мономеров, олигомеров, (со)полимеров и композиций для различных областей применения, в том числе водорастворимых технологических смазок марки «Синэрс»; композиционных материалов на основе ПВХ, в том числе кабельных пластикаторов и пластизолов; материалов для медицины; клеев, герметиков и компаундов марок «Анатерм» и «Унигерм» на основе (со)полимеров различной химической природы.

Новыми для института направлениями исследований в последние годы стали разработки технологий получения поливинилацеталей, фотоотверждаемых адгезивов марки «Квант» и конструкционных теплоустойчивых пенопластов – пенополиимидов марки «Акримид». Перечисленные полимерные материалы, также как и традиционно выпускаемые опытным заводом института, востребованы различными отраслями промышленности. Например, пенополиимиды уже прошли успешные испытания при использовании в качестве материала-заполнителя при изготовлении многослойных деталей из стеклопластика и углепластика для летательных аппаратов, судов, а также технических элементов радиолокационных станций и антенн.

Ранее пенополиимиды выпускались исключительно за рубежом. Новое для НИИ полимеров направление исследований в области получения термостойких полиимидных материалов на основе (мет)акриловых сополимеров было открыто в 2009 году. В результате был разработан ряд инновационных материалов, одним из которых является конструкционный пенопласт «Акримид».

«Акримид» представляет собой жесткий вспененный полиглицтаримид с изотропной закрытоячеистой структурой. Получают «Акримид» на основе блочных сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в виде листов различных размеров и толщин

в интервале плотности от 30 до 250 кг/м³. Благодаря химической структуре полимерной матрицы «Акримид» обладает высокими значениями по теплостойкости, которая в зависимости от марки находится в интервале от 160 до 190°C, а диапазон основных физико-механических параметров сопоставим с аналогичными характеристиками зарубежных материалов-аналогов. В ближайшей перспективе планируется расширение марочного ассортимента пенопластов «Акримид» как по основным техническим, так и по специальным функциональным характеристикам.

С целью сохранения научных традиций в институте с 1978 года по настоящее время проводится конкурс на присуждение премии имени академика В.А. Каргина за лучшие научно-технические разработки, внедренные в опытно-промышленное производство.

С 2008 года НИИ полимеров практически ежегодно принимает участие в региональном конкурсе объектов интеллектуальной собственности имени И.П. Кулибина, неизменно занимая призовые места в номинации «Лучшее изобретение года в Нижегородской области в сфере химии и металлургии». В 2013 году по приглашению Правительства Нижегородской области институт принял участие в международной выставке изобретений, инноваций и технологий ITEX'13, проходившей в Малайзии, и получил на этой выставке Золотую медаль.

В 2013 и 2016 годах институт организовал и провел в Дзержинске международную научно-техническую конференцию «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии» («АДГЕЗИВЫ»), привлёкшую большое количество нижегородских, российских и международных участников. III Международная научно-техническая конференция «АДГЕЗИВЫ-2019» приурочена к 70-летию института и будет проходить в сентябре 2019 года.

В настоящее время, опираясь на новейшие достижения науки и 70-летний опыт в сфере разработки технологий и производства химической продукции, сотрудники НИИ полимеров продолжают обеспечение растущих потребностей российской промышленности в современных наукоемких отечественных продуктах малотоннажной химии. Усилия коллектива института направлены на обеспечение дальнейшего стабильного роста научно-технического потенциала института, модернизацию исследовательского, испытательного и технологического оборудования и организацию сотрудничества с российскими и зарубежными учеными и инженерно-техническими специалистами для обмена знаниями и реализации совместных проектов.

Влияние технологических параметров получения пластифицированных поливинилбутиральных плёнок на их оптические и физико-механические свойства

The influence of technological parameters for the production of plasticized polyvinylbutyral films on their optical and physico-mechanical properties

М.М. ЕГОРОВ¹, В.И. МИЛОВ¹, М.К. ТИМИН¹, Т.П. МУХИНА¹, В.С. СМЕРНОВ¹,
О.А. СИВОВА¹, Е.В. ТАБАЕВА¹, Н.И. ГОРБУЛЯ¹, И.И. КОЗЛОВА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}

M.M. EGOROV¹, V.I. MILOV¹, M.K. TIMIN¹, T.P. MUKHINA¹, V.S. SMIRNOV¹,
O.A. SIVOVA¹, E.V. TABAEVA¹, N.I. GORBULYA¹, I.I. KOZLOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Egorov@nicp.ru

Исследовано влияние давления, температуры и времени в процессе прямого прессования на прочностные и оптические характеристики склеивающих пластифицированных поливинилбутиральных плёнок. Проведен математический анализ результатов полного факторного эксперимента и построены уравнения регрессии.

Ключевые слова: поливинилбутираль, склеивающие пленки, полный факторный эксперимент, прессование, давление, температура

The effect of pressure, temperature and time during direct pressing on the strength and optical characteristics of adhesive plasticized polyvinyl butyral films is studied. A mathematical analysis of the results of a full factorial experiment is carried out and the regression equations are derived.

Keywords: polyvinyl butyral, gluing film, a full factorial experiment, pressing, pressure, temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-7-8

Введение

Плёнки из поливинилбутираля (ПВБ) применяются в качестве склеивающего слоя при получении триплексов, которые используются при изготовлении защитного многослойного остекления транспортных средств и зданий. Для триплексов крайне важно, чтобы склеивающая плёнка имела хорошие оптические характеристики, а также высокие физико-механические свойства для удержания осколков стекла на своей поверхности при повреждении.

Одним из способов изготовления поливинилбутиральной плёнки является прямое прессование. При прямом прессовании формование пластифицированного полимера происходит за счет заполнения формирующей полости под воздействием давления и температуры [1]. При этом основными технологическими параметрами процесса являются давление, температура и время прессования.

С целью выяснения уровня воздействия каждого из перечисленных параметров процесса получения плёнок на их оптические и физико-механические свойства, а также оптимизации технологии прессования склеивающих ПВБ плёнок, был проведен полный факторный эксперимент (ПФЭ) [2]. В ходе эксперимента исследовалось влияние давления, температуры и времени прессования на физико-механические (прочность и относительное удлинение при разрыве) и оптические показатели (коэффициент пропускания, коэффициент желтизны) ПВБ плёнок.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали композицию, содержащую ПВБ (ГОСТ 9439-85), ДОА (ГОСТ 8728-88) и Агидол-110 (ТУ 2492-447-05742686-2006). ПВБ-композицию изготавливали на лабораторном смесителе фирмы Henkel.

При прессовании использовали цилиндрическую трехчастную разборную форму с внутренним диаметром 195 мм. Плунжеры изготовлены из дюралюминия, а корпус – из нержавеющей стали. Для создания ровной поверхности на плунжеры помещали

листы зеркальной полированной стали толщиной 3 мм, а для предотвращения прилипания пленки ПВБ прокладывали ПЭТ пленкой толщиной 200 мкм. Перед началом прессования по выбранной программе эксперимента полимерную композицию выдерживали в форме при требуемой температуре в течение 15 минут для полного расплавления материала.

Изготовленные пленки (3 параллельных образца) испытывали на прочность (σ_{pp}) и относительное удлинение (ϵ_{pp}) при разрыве по ГОСТ 11262-2017; коэффициент пропускания (τ) определяли по ГОСТ Р 8.829-2013, коэффициент желтизны ($K_{ж}$) – по ГОСТ Р 56500-2015.

При проведении эксперимента в качестве основных факторов, действующих на образец, были выбраны:

Z_1 – температура прессования, T , °C;

Z_2 – давление, P , бар;

Z_3 – время прессования, t , мин.

Уровни и интервал варьирования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кодирование факторов.

Факторы	Верхний уровень z_i^+	Нижний уровень z_i^-	Центр z_i^0	Интервал варьирования λ_i	Зависимость кодированной переменной от натуральной
z_1	210	160	185	25	$x_1 = (z_1 - 185)/25$
z_2	50	20	35	15	$x_2 = (z_2 - 35)/15$
z_3	40	20	30	10	$x_3 = (z_3 - 30)/10$

Математический вид уравнения регрессии для трехфакторного эксперимента следующий:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2}x_1x_2 + b_{1,3}x_1x_3 + b_{2,3}x_2x_3 + b_{1,2,3}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

Для расчетов коэффициентов уравнений регрессии выбранных показателей были построены матрицы планирования эксперимента и результатов опыта (табл. 2).

Таблица 2. Расширенная матрица плана 2³ и результатов опытов.

№	Исследуемые факторы							Результаты испытаний (усреднее)			
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	σ _{pp} , МПа	ε _{pp} , %	τ, %	K _ж , %
1	–	–	–	+	+	+	–	32,9	167	88,90	1,39
2	+	–	–	–	–	+	+	32,5	173	86,90	2,66
3	–	+	–	–	+	–	+	32,2	167	89,40	1,40
4	+	+	–	+	–	–	–	32,9	160	85,50	2,90
5	–	–	+	+	–	–	+	32,0	167	88,67	1,50
6	+	–	+	–	+	–	–	32,6	167	85,97	3,30
7	–	+	+	–	–	+	–	31,9	167	88,73	1,39
8	+	+	+	+	+	+	+	31,7	167	86,40	3,36
Среднее								32,3	167	87,56	2,24

Обработку результатов проводили по известным методикам [2, 3]. Вычисленные коэффициенты уравнений регрессии подставили в уравнение (1) и получили уравнения регрессии для различных показателей ПВБ пленок.

Прочность при разрыве:

$$y = 32,34 + 0,08x_1 - 0,15x_2 - 0,29x_3 + 0,03x_{1,2} + 0,01x_{1,3} - 0,09x_{2,3} - 0,24x_{1,2,3} \quad (2)$$

Относительное удлинение при разрыве:

$$y = 166,67 + 0,00x_1 - 1,67x_2 + 0,00x_3 - 1,67x_{1,2} + 0,00x_{1,3} + 1,67x_{2,3} + 1,67x_{1,2,3} \quad (3)$$

Коэффициент пропуска:

$$y = 87,56 - 1,37x_1 - 0,05x_2 - 0,12x_3 - 0,19x_{1,2} + 0,11x_{1,3} + 0,17x_{2,3} + 0,28x_{1,2,3} \quad (4)$$

Коэффициент желтизны:

$$y = 2,24 + 0,82x_1 + 0,03x_2 + 0,15x_3 + 0,05x_{1,2} + 0,13x_{1,3} - 0,04x_{2,3} - 0,01x_{1,2,3} \quad (5)$$

Каждый из коэффициентов был проверен на значимость с помощью критерия Стьюдента (*t*). После определения значимости уравнения (2–5) принимают вид:

Прочность при разрыве, при *t* = 0,72:

$$y = 32,34 \quad (6)$$

Относительное удлинение при разрыве, при *t* = 4,67:

$$y = 166,67 \quad (7)$$

Коэффициент пропуска, при *t* = 0,12:

$$y = 87,56 - 1,37x_1 - 0,12x_3 - 0,19x_{1,2} + 0,17x_{2,3} + 0,28x_{1,2,3} \quad (8)$$

Коэффициент желтизны, при *t* = 0,03:

$$y = 2,24 + 0,82x_1 + 0,03x_2 + 0,15x_3 + 0,05x_{1,2} + 0,13x_{1,3} - 0,04x_{2,3} \quad (9)$$

Полученные для оптических характеристик уравнения регрессии были проверены по критерию Фишера (*F*) и признаны адекватными эксперименту.

Результаты и их обсуждение

Из выражений (6) и (7) видно, что в выбранных пределах указанные выше факторы прессования не оказывают влияния на физико-механические характеристики пленок. При прямом прессовании отсутствует четко выраженное однонаправленное движение молекул, расплавленный полимер подвержен низким сдвиговым нагрузкам. Поэтому при подобном методе переработки не происходит однонаправленной ориентации макромолекул, которая могла бы повлиять на характеристики конечного продукта. Этим и объясняется отсутствие влияния давления прессования на прочность и относительное удлинение при разрыве изготовленных пленок [4].

Температура и время прессования не влияют на физико-механические показатели пленок в связи с узкими рамками выбранных технологических параметров переработки. Как будет показано ниже, при более высокой температуре происходит процесс деструкции полимера, однако в указанных пределах температура переработки не оказывает ощутимого влияния на прочность пленок.

Для коэффициентов желтизны и пропуска ПВБ пленки хорошо прослеживается зависимость показателей от факторов прессования. Для большей наглядности построены диаграммы влияния факторов на коэффициенты пропуска и желтизны (рис. 1 и 2).

Как видно из приведенных результатов, наибольшее влияние на оптические характеристики оказывает температура прессования. При её увеличении коэффициент пропуска снижается, а желтизна пленки усиливается. Подобным же образом, хоть и в меньшей мере, на оптические свойства пленки влияет увеличение времени прессования.

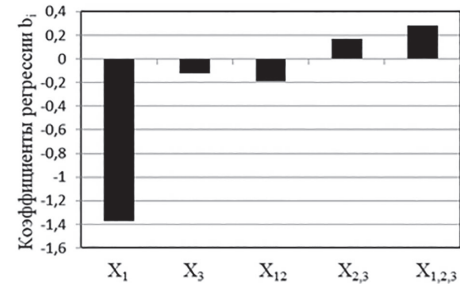


Рис. 1. Влияние значимых факторов прессования на коэффициент пропуска.

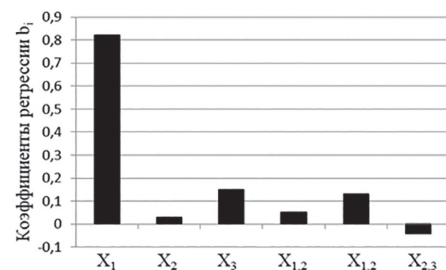


Рис. 2. Влияние значимых факторов прессования на коэффициент желтизны.

Увеличение показателя желтизны косвенно говорит о начале процесса деструкции полимера. При этом цвет прозрачных ПВБ-пленок меняется раньше, чем мы видим изменение их физико-механических характеристик.

Изменение давления прессования пленок не влияет на величину их коэффициента пропуска, однако наблюдается отклик при межфакторном взаимодействии совместно с более значительными факторами – температуры и времени прессования. Влияние давления и связанных с ним межфакторных взаимодействий на коэффициент желтизны незначительно.

Уравнения (8, 9) были переведены из кодированных в натуральные переменные. Вычислено, что при сохранении давления и времени прессования на нижнем уровне варьирования повышение температуры прессования на 10°C уменьшает коэффициент пропуска на 0,36% и увеличивает коэффициент желтизны на 0,26%.

В результате использования метода ПФЭ для подбора оптимальных параметров изготовления ПВБ пленки было показано, что:

- на физико-механические свойства ПВБ пленок параметры прессования в выбранных пределах не влияют;
- на коэффициенты пропуска и желтизны наибольшее влияние оказывают температура и время прессования. Построена математическая модель зависимости характеристик пленки от этих показателей.

Литература

1. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурб Б. Переработка пластмасс. СПб.: Профессия, 2005, с. 168.
2. Грачёв Ю.П., Плаксин Ю.П. Математические методы планирования экспериментов. М.: ДеЛи принт, 2005. с. 62–78.
3. Дингилевский С.Д. Методика использования MS Excel для расчета уравнений регрессии полного факторного эксперимента при исследовании свойств жидкостекольных смесей. Литье и металлургия 3(67), 2012 с. 267–269.
4. Спормакер Ян Л., Хайдвалер А.Х. 10 примеров для понимания механических свойств полимеров. Полимерные материалы, № 9 (76), 2005, с. 14–18.

Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений. Modification of the properties of anaerobic adhesives. Review of modern achievements.

Д.А. АРОНОВИЧ

D.A. ARONOVICH

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл.

JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

dovid.aronovich@yandex.ru

В настоящем обзоре рассмотрены достижения в области усовершенствования свойств анаэробных адгезивов, используемых в различных отраслях техники для стопорения, уплотнения и склеивания металлических деталей.

Ключевые слова: адгезив, герметик, анаэробный, (мет)акрилат, адгезионная прочность

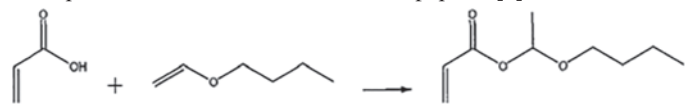
This review describes the achievements in improving the properties of anaerobic adhesives used in various fields of technology for locking, sealing and bonding of metal parts.

Keywords: adhesive, sealant, anaerobic, (meth)acrylate, adhesive strength

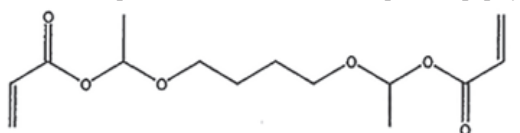
DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-9-15

Широкое применение анаэробных адгезивов (АА) в технике для контровки резьб, фиксации цилиндрических соединений, уплотнения фланцев, герметизации литых и деталей порошковой металлургии, склеивания металлических деталей требует использования АА с различными функциональными свойствами. Так, АА для резьбовых соединений могут быть низко-, средне- и высокопрочными, низко-, высоковязкими и тиксотропными, с различной скоростью отверждения, стойкими в различных агрессивных средах и к воздействию механических нагрузок и температур. С целью обеспечения надежности стопорения и герметизации постоянно проводятся работы по усовершенствованию потребительских свойств АА. Некоторые исследования по модификации АА приведены в обзорах [1–6].

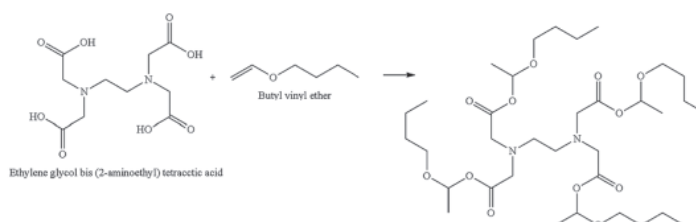
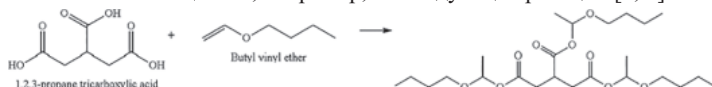
Одной из важных задач является повышение адгезионной прочности, обычно она решается за счет применения полярных мономеров и олигомеров и введения адгезионных промоторов. В качестве компонента АА, повышающего адгезионную прочность, часто используют (мет)акриловую кислоту, которая, однако, обладает неприятным запахом и является достаточно токсичным соединением. Поэтому предложены новые адгезионные промоторы для АА – лабильные соединения, содержащие блокированную (мет)акриловую кислоту, которые можно синтезировать, например, реакцией метакриловой кислоты с виниловыми эфирами [7]:



Причем, в реакции в качестве винилового эфира может использоваться и бифункциональный мономер, например, дивиниловый эфир 1,4-бутандиола с образованием диацетальдиакрилата формулы:

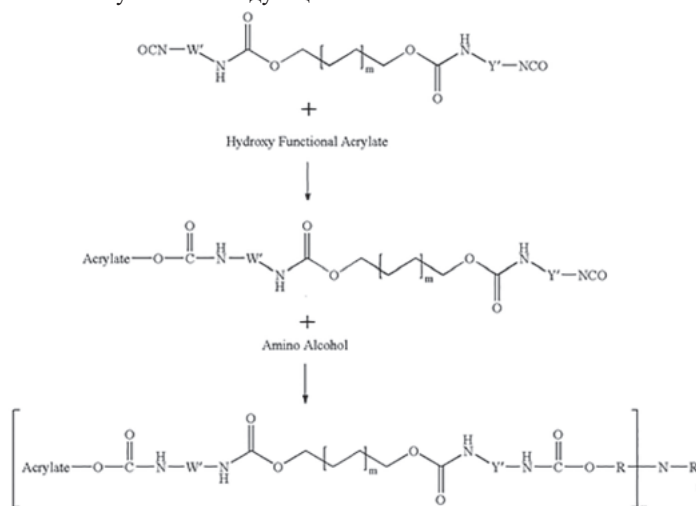


Применение таких соединений в АА позволяет исключить (мет)акриловую кислоту непосредственно в составе АА, снизить ее токсичность, а также несколько повысить прочностные показатели. В то же время, они не оказывают влияния на стабильность АА при хранении. Аналогично, вместо (мет)акриловой кислоты, можно использовать моно-, ди-, три- и тетракарбоновые кислоты и получать лабильные полиацетали, например, по следующей реакции [8, 9]:



Введение адгезионной карбоксильной группы в АА возможно за счет использования тройного сополимера стирола, акриловой кислоты и малеинового ангидрида [10].

Снижение токсичности АА, связанной с использованием в их составе ароматических аминов, а также улучшение физико-механических свойств возможно за счет новых олигоуретанакрилатов (ОУА), содержащих аминную функциональность, которые могут быть получены по следующей схеме:

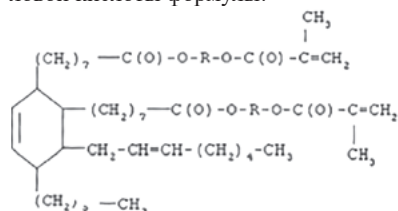


Авторы [11] предполагают, что при включении ароматических аминных групп в акрилованные уретаны отверждение, инициируемое окислительно-восстановительными системами, улучшается за счет реакций прививки на олигомерную основу, а в случае фотоинициированного отверждения устраняется ингибирование кислородом воздуха за счет включения кислородного бирадикала в растущую полимерную основную цепь. Особенно это важно при отверждении на поверхности, где концентрация кислородных бирадикалов является наиболее высокой.

Важной проблемой при использовании АА является возможность их использования на замасленных поверхностях. Уменьше-

ния чувствительности АА к замасленным поверхностям (15%-ный раствор масла) достигают путем введения в состав биоразлагаемых пластификаторов на основе соевого масла и масла канолы или их алкиловых эфиров в количестве 2–35% масс, которые практически не влияют на скорость отверждения и прочностные характеристики [12]. ОУА, синтезированные на основе биовозобновляемого сырья, представляющего собой различные природные масла и обладающие биоразлагаемостью, нетоксичностью, малым содержанием летучих, а также на основе малополярных биополиэфиров, позволяют также получать АА с малой чувствительностью к замасленным поверхностям [13].

АА на основе олигоэфиракрилатов, синтезированных [14] взаимодействием димеризованной жирной кислоты, гликоля, метакриловой кислоты формулы:



где R = CH₂CH₂OCH₂CH₂; CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂; (CH₂)₄; CH₂CH₂; CH(CH₃)CH₂

проявляют меньшую чувствительность к замасленным поверхностям (таблица 1) [15].

Таблица 1. Влияние ОЭА на основе димеризованной жирной кислоты на прочность АА в резьбовых соединениях.

Основа АА	Момент отвинчивания, Н·м через 24 ч		% сохранения прочности
	на обезжиренных резьбовых соединениях	на замасленных резьбовых соединениях	
1	5,2	3,9	75
2	4,4	3,7	84
3	4,5	4,0	89
4	6,0	4,6	76
5	5,7	4,2	74
Триэтилен-гликоль диметакрилат (для сравнения)	5,3	2,6	49

Применение в АА телелелевых функционализированных метакрилатом полиакрилатов, например сополимеров марки Kaneka RC200C, которые могут быть получены методом контролируемой радикальной полимеризации с передачей цепи в присутствии металлосодержащих катализаторов, позволяет повысить физико-механические свойства, в частности стойкость анаэробных прокладок в машинном масле при 150°C [16]. При этом металлосодержащий катализатор или специально введенный в состав АА ацетилацетонат меди с увеличенным содержанием хелатирующего агента (динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты – ЭДТА) играет роль дополнительного ускорителя отверждения, не влияя на жизнеспособность исходного АА.

Повышение химической стойкости АА происходит при использовании в качестве загустителей теломеров на основе фторсодержащих (мет)акрилатов, синтезированных с использованием в качестве телогена – изопропилового спирта [4]:

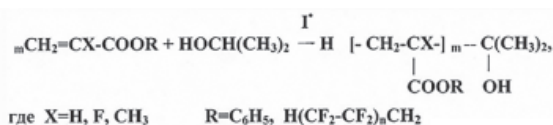


Таблица 2. Влияние наномодификаторов на характер разрушения анаэробных прокладок.

Анаэробная прокладка	Характер разрушения (%) в присутствии нанонаполнителей							
			бемит		наносеребро		наноуглеродные трубки	
	адгез.	когез.	адгез.	когез.	адгез.	когез.	адгез.	когез.
Анатерм-501	60	40	30	70	90	10	0	100
Loctite-518	20	80	10	90	100	0	5	95

АА, содержащие предложенные теломеры, имеют высокую стойкость при выдержке резьбовых соединений в азотной кислоте (более 30 сут), по сравнению с обычными АА, теряющими прочность уже через 1 сутки.

Получение высокотиксотропных АА возможно за счет введения в состав гидрофобных неорганических наполнителей – силиканизированного диоксида кремния, органомодифицированного бентонита, диоксида титана, наноксидов металлов и др., частиц, пассивированных органическими четвертичными солями, а также введением органических тиксотропирующих агентов – гидрированного касторового масла или восков, триглицеридов и полярных добавок – глицерина, пропиленгликоля, воды [17]. Вязкость предложенных композиций составляет 600000–1200000 сПз, а индекс тиксотропии достигает 8–11 (коэффициент изменения динамической вязкости, измеренной при 0,5 и 10 об/мин) с сохранением высоких прочностных свойств в резьбовых соединениях. Высоковязкий АА для заполнения зазоров до 5 мм содержит диметакриловый эфир полиэтиленгликоля с ММ = 200–400, пластификатор (касторовое масло, олеиновая кислота, диалкиловые эфиры фталевой кислоты, сложноэфирные масла, парафины, изобутилкарилат полиэтиленгликоля, полиэфир на основе лауриладипината), порошки полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, политетраметилентетрафторида, полиакриламида, карбонат кальция, слюду, диатомовую землю, бентонит, диоксид титана, или их смеси [18].

Герметизирующая способность АА может изменяться за счет введения в их состав наномодификаторов (рисунок 1) [19].

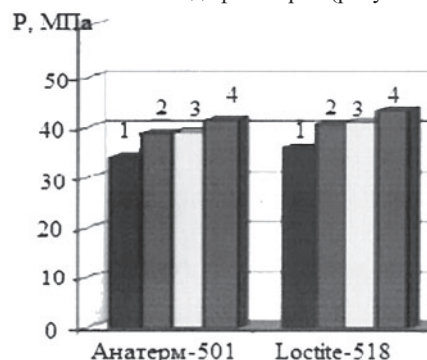


Рис. 1. Герметизирующая способность анаэробных прокладок в зависимости от введенных наномодификаторов: 1 – исходный состав; 2 – бемит; 3 – наносеребро; 4 – углеродные нанотрубки.

Повышение герметизирующей способности при введении наночастиц в состав анаэробной прокладки автор связывает с взаимодействием наночастиц с полимерными молекулами с образованием разветвленных структур с большей поверхностной площадью и, следовательно, с увеличением адгезионной и когезионной прочности. Отмечено, что наномодификаторы по-разному влияют на тип разрушения клеевых соединений (таблица 2).

Применение таких наномодификаторов в анаэробных прокладках приводит к повышению коэффициента теплопроводности, уменьшению фреттинг-коррозии, увеличению стойкости к вибрационным нагрузкам [19]. Введение в АА многостенных углеродных нанотрубок и нано-Al₂O₃ способствует повышению адгезионной прочности и существенному снижению чувствительности к зазору в клеевых соединениях [20].

Повышение герметичности фланцевых соединений, например, в крышке клапанов автомобильного двигателя, в том числе при повышенных температурах, с использованием анаэробных прокладок происходит за счет введения в их состав водных растворов силиката натрия или борной кислоты. Такие композиции при хранении в картриджной упаковке сохраняют свои реологические характеристики и прочностные свойства при искусственном старении в течение 8 недель при температуре 38°C. При нанесении на фланец дополнительно обеспечивается первоначальная липкость

наносимой прокладки до ее отверждения, что повышает эффективность сборки [21].

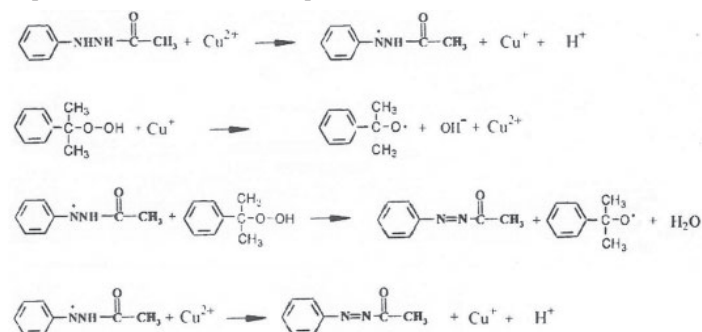
Регулирование деформационно-прочностных свойств клеевых соединений, полученных с использованием АА на основе ОУА (Анатерм-111 и Анатерм-112), возможно при введении в состав наполнителей – алюминиевой пудры и бронзового порошка. При этом увеличивается скорость отверждения, исходная прочность, коэффициент теплопроводности, стойкость к ударным и циклическим нагрузкам и, соответственно, долговечность [22]. Еще больший эффект по увеличению удельной работы разрушения клеевых соединений «вал-подшипник», прочности и удельной работы деформации клеевых соединений наблюдается при модификации АА наноразмерными частицами алюминия и меди (таблица 3). При этом отвержденный нанокompозит обладает более высокой теплопроводностью и термической стойкостью при воздействии температуры 250°C в течение 4 ч [23].

Таблица 3. Сравнительные свойства отвержденных АА, не содержащих и содержащих наночастицы металлов.

Наименование показателя	Анаэробный адгезив АН-111	Нанокompозит на основе АН-111*
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,41	2,16
исходные значения		
Прочность σ_p , МПа	15,41	18,56
Деформация ε_p , %	8,90	7,31
после воздействия температуры		
Прочность σ_p , МПа	13,73	17,95
Деформация ε_p , %	8,02	7,23

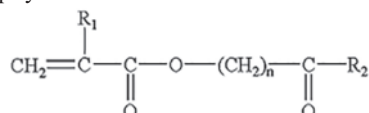
* Нанокompозит содержит 1 мас.ч. наноразмерного Al и 0,25 мас.ч. наноразмерной Cu.

Однако введение таких наполнителей в АА, по-видимому, можно проводить только непосредственно перед применением, т.к. жизнеспособность АА будет снижаться из-за быстрого взаимодействия иницирующей системы с медьсодержащим компонентом с образованием активных $RO\cdot$ радикалов [24]:



С целью снижения чувствительности АА к кислороду воздуха при отверждении в их состав рекомендуют вводить глицириновые эфиры ненасыщенных жирных кислот, льняное масло и др. [25].

Предложены новые мономеры-разбавители для АА – кетонил-метакрилаты формулы:



например, ацетонилметакрилат, циклогексанонилметакрилат, бензоилметил-метакрилат и др., которые могут частично или полностью заменить гидроксилсодержащие (мет)акрилаты, особенно в уретанакрилатных композициях без потери адгезионных свойств при отверждении [26].

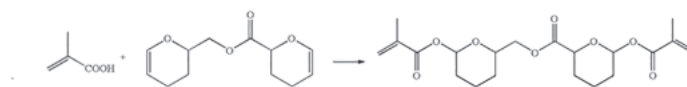
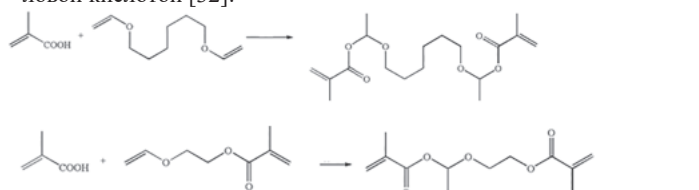
Введение в АА стеклянных микросфер с плотностью от 0,1 до 0,6 г/см³ и размером 70–180 мкм или микросфер на основе термопластичных полимеров с плотностью от 0,02 до 0,08 г/см³ и размером 10–40 мкм, предварительно обработанных с поверхности для удаления или дезактивации примесей металлов, одновременно с модификатором реологии позволяет использовать такие составы для герметизации газовых трубопроводов при возникновении утечек газа [27].

Повышения смазывающих свойств АА, т.е. снижения коэффициента трения при затяжке соединений, можно достичь введением в

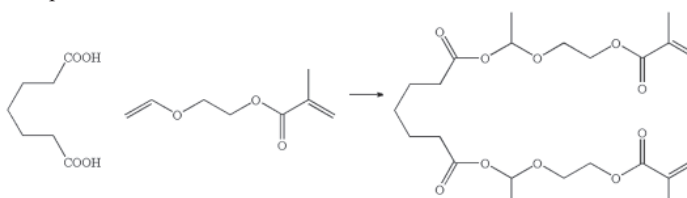
состав совместно двух наполнителей – графита и порошка полиэтилена. При этом возможно снижение концентрации ускорителей и инициаторов с сохранением высокой скорости отверждения [28]. Исследование АА, содержащих модификаторы крутящего момента, такие как порошок графита, дисульфид молибдена, порошок полиэтилена (10% мас.), показало, что они практически не влияют на момент страгивания, но снижают момент отвинчивания. При этом при введении порошка полиэтилена или касторового масла термостойкость АА снижалась [29].

Для обеспечения легкости разборности резьбовых соединений, особенно после воздействия повышенных температур (до 300°C), рекомендуется вводить в термостойкие АА, содержащие фталимид и бис-малеимиды, в качестве наполнителей дисульфид молибдена, графит, тальк, диоксид кремния, силиконовое масло с концевыми гидроксильными, гидроксилалкильными, эпоксидными или винильными группами [30]. Надежную разборность отвержденного АА, особенно при стопорении резьб большого диаметра, можно достичь за счет введения в его состав канифоли, эфиров канифоли с температурой размягчения около 85°C и порошкообразных полимеров (ПВХ, нейлон, полиэтилен) [31].

Разборность соединений при нагреве или воздействии слабых кислот может достигаться за счет применения в АА мультифункциональных α -алкоксиалкил(мет)акрилатов, которые синтезируют взаимодействием ненасыщенных виниловых эфиров с (мет)акриловой кислотой [32]:



или взаимодействием метакрилованных ненасыщенных эфиров с карбоновыми кислотами:



Такие мономеры могут применяться в легко удаляемых УФ-отверждаемых покрытиях под воздействием 10%-ной соляной кислоты.

Высоких антикоррозионных свойств, особенно пропитывающих анаэробных герметиков, возможно достичь при введении в их состав сульфата бария, который практически не влияет на жизнеспособность, но повышает стойкость к воздействию солевого тумана [33].

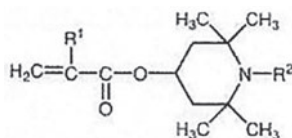
С целью комплексообразования ионов металлов в АА предложены хелатные соединения общей формулы:



Предложенные комплексообразователи могут быть альтернативой известным комплексообразователям на основе этилендиаминотетрауксусной кислоты ЭДТА и использоваться в АА на различной основе для получения высокостабильных композиций [34].

Одной из важных проблем при массовом применении АА является устранение выделяющегося избытка АА на открытую поверхность деталей и поверхностная герметизация деталей, соединяемых с помощью АА. Для этого предложены АА с двойным

механизмом отверждения – анаэробным в зазоре и под действием УФ-облучения на поверхности. При создании таких композиций необходимо обеспечить стабильность при хранении АА, высокую скорость анаэробного отверждения, и преодолеть ингибирование полимеризации на поверхности кислородом воздуха при УФ-облучении. Высокая стабильность таких АА может быть обеспечена непосредственно технологией их изготовления путем ступенчатой выдержки вводимых компонентов при повышенных температурах (60–80°C) в отсутствие пероксидного инициатора [35]. При сборке боеприпасов с целью герметизации изделий и создания защитного барьера предложены АА, содержащие (мет)акриловые олигомеры, инициаторы и ускорители с введением известных фотоинициаторов в количестве 4–6% мас. [36, 37]. Стабилизирующий эффект на УФ-отверждаемые АА оказывает добавка пиперидил(мет)акрилата формулы:



с сохранением высоких скоростей отверждения [38]. Показано, что образование полимера на поверхности под воздействием УФ-излучения приводит одновременно к увеличению скорости анаэробного отверждения в зазоре, что, возможно, связано со снижением диффузии кислорода воздуха в еще неотвержденный АА в зазоре [39].

Ранее был предложен метод формирования анаэробной прокладки путем предварительного облучения уже нанесенной на фланец композиции с дальнейшим анаэробным доотверждением при соединении с ответной деталью [40]. Разработаны и другие АА, способные к анаэробному отверждению после их кратковременного (0,5–5 с) УФ-облучения на открытой поверхности с генерированием сильной кислоты, которая затем участвует в окислительно-восстановительном инициировании анаэробной полимеризации [41]. Такие активируемые УФ-облучением АА, наряду с пероксидным инициатором, содержат ферроцен или его производные и фотоинициатор – триарилсульфониевую соль, например фотоинициаторы Cugacure UV1-6976 и Cugacure UV16992, в качестве прекурсора сильной кислоты. Положительным свойством предлагаемых АА является быстрый набор прочности после соединения субстратов, что позволяет применять их в автоматизированных сборках.

С целью обеспечения отверждения на открытой поверхности при термоотверждении под воздействием невысоких температур предложено в АА вводить углеродный порошок от 5 до 50 мас.ч. [42]. Отверждения без применения нагрева или дополнительного УФ-облучения на поверхности деталей при нанесении АА, содержащей изоборнил- или диметилотрициклодекан- (мет)акрилат, добиваются введением в состав дополнительно полимерных частиц типа «ядро-оболочка» в количестве от 10 до 100 мас. ч. При этом сердцевина должна быть стеклообразным полимером, а оболочка – эластичным [43]. Рекомендуется обрабатывать неотвержденный АА составом, полученным растворением парафинового воска, соединения ванадия и фосфористой или гипофосфористой кислоты в органическом растворителе. При этом достигается отверждение на воздухе в толстых слоях АА (около 2 мм) [44].

Стопорение металлических соединений возможно за счет предварительного нанесения АА из водных дисперсий, содержащих связующее и микрокапсулированные компоненты – инициаторы и ускорители [45–47]. Такая технология предварительного нанесения позволяет получать нетоксичные АА и исключить субъективный фактор при нанесении АА, возможный при ручном дозировании. Разработанные дисперсии АА, несмотря на то, что они содержат воду, могут подвергаться замораживанию и оттаиванию, что удобно при их транспортировке, хранении и использовании, а также быть высокотиксотропными, что удобно при автоматизированном нанесении [48].

Сухой на ощупь отверждаемый АА может быть получен смешением известных «резьбовых» составов с изоцианатным преполимером. Состав наносят на тефлоновую или целлофановую ленту, бумажную или хлопчатобумажную нить, а затем изоцианат отверждают в присутствии влаги воздуха. Возможно нанесение состава на полиэтиленовую подложку с последующим снятием сухой

пленки, используемой для стопорения резьб. Отмечается, что при этом достигаются более высокий момент срагивания, термическая и химическая стойкость, чем при использовании исходного «резьбового» АА [49]. Трехслойная пленка, содержащая во внутреннем слое загущенный каучуками АА, предложена в [50]. Такой материал может длительно храниться на катушке, заранее может быть нанесен на одну из соединяемых поверхностей, и отверждается непосредственно при сборке.

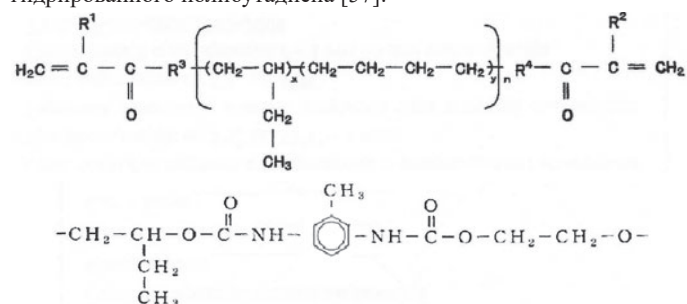
Установлена корреляция между прочностью при аксиальном сдвиге и удельным электрическим сопротивлением в клеевых соединениях, выполненных с использованием наполненных композиций на основе АА марки Анатерм-112, что позволяет проводить неразрушающий контроль клеевых соединений по измерению электрического сопротивления [51].

Показано, что предварительная обработка поверхности стальных оцинкованных образцов раствором гидролизата силанового аппрета (γ-метакрилоксипропилтриметоксисилан) с pH = 4 приводит к увеличению прочности при сдвиге с когезионным характером разрушения и увеличению момента отвинчивания оцинкованных резьбовых соединений от 14 до 21 Н·м при контровке с использованием АА марки Loctite-638 [52].

При склеивании электрических и электронных компонентов возникает проблема обеспечения электрической проводимости АА, которая может быть решена за счет введения в состав ионных жидкостей различной природы, например, таких как имидная соль N,N-диэтилметил-N-(2-метоксиэтил)аммоний-бис-(трифторметан-сульфонил), N,N-диэтилметил-N-(2-метоксиэтил)аммоний-тетрафторборат в количестве 10–40% мас. совместно с мелкодисперсными порошками проводящих металлов (золото, серебро, никель и др.) в количестве до 10% мас. Для повышения совместимости порошки металлов рекомендовано предварительно обрабатывать силановыми аппретами [53]. Это же, по-видимому, способствует и повышению стабильности АА.

С целью повышения качества при уплотнении блоков автомобильных двигателей необходимо обеспечить образование очень мелких частиц отвержденного материала (менее 5 мм) при случайном попадании их в антифриз, что достигается введением в состав АА неионогенного ПАВ, например тридецилового эфира полиоксипропиленгликоля, моностеарата полиэтиленгликоля, глицеринового эфира жирной кислоты [54]. Для повышения влагостойкости при повышенных температурах предлагается вводить в АА, содержащие гидроксилфункциональные (мет)акрилаты, неионогенные, анионные и амфотерные ПАВ различного строения [55].

При уплотнении фланцевых соединений в двигателях автомобилей необходимы анаэробные герметики (прокладки), обладающие повышенной эластичностью как в исходном состоянии, так и после воздействия температур 120–150°C, а также способностью соединять замасленные поверхности и совместимые в жидком состоянии со средами, используемыми в автоматических трансмиссиях и моторными маслами. Композиции получают [56] добавлением мелких частиц типа «ядро-оболочка», состоящих из каучукового полимера в качестве ядра и оболочки из стеклообразного полимера, к анаэробноотверждаемому герметику, содержащему ОУА. Анаэробную прокладку, стойкую в тосоле (50%-ный раствор этиленгликоля, 120°C, 250 ч) и обеспечивающую хорошую герметичность, получают, используя в качестве основы метакрилированные гидрированные полибутадиены и ОУА, содержащие фрагменты гидрированного полибутадиена [57]:



Ударопрочность и изностойкость АА в резьбовых соединениях были улучшены за счет использования в качестве наполнителей

модифицированного (капсулированного) с поверхности карбида титана, бутилкаучука и органобензотонита [58].

Повышения скорости отверждения и физико-механических свойств отвержденных АА (крутящего момента, прочности при растяжении, сдвиге, сжатии, относительного удлинения, ударной прочности и их сочетания) удалось добиться путем оптимизации известных составов АА с использованием математических методов планирования эксперимента, например, программного обеспечения DOE с обучающей нейронной сетью [59]. Оптимизация состава АА на основе олигоэфракрилата МГФ-1, содержащего эпоксидную аминоксодержащую смолу ЭА и низкомолекулярный каучук СКН-8ГТР, приведена в работе [60]. Применение математического планирования эксперимента с использованием дисперсионного и регрессионного анализов позволило выявить неявные влияния компонентов АА на исходные и конечные свойства материалов [61, 62]. Оптимизация АА на основе диметакрилата этоксилированного бис-фенола А, эпоксиакрилата, и триметилпропантриметакрилата с термомодификатором – N,N'-дифенилметилден-бисмалеимидом описана в работе [63]. Результаты оптимизации АА, наполненных дисперсными порошками металлов, приведены в работах [22, 23]. Улучшение стабильности АА (80°C, более 72 ч), повышение скорости отверждения и прочностных характеристик достигнуто при оптимизации рецептуры в работе [64].

Изучение физико-механических свойств различных АА для соединения и уплотнения резьбовых, цилиндрических, фланцевых соединений проводились многими авторами, которые показали высокую эффективность АА при замене механического стопорения. Более 50 литературных ссылок по применению АА в производстве и ремонте различной техники приведены в монографии [65]. Исследовательские работы в области изучения АА в различных соединениях приведены в публикациях [66–106].

С целью возможного использования АА в ремонтных целях, например, в космических станциях, исследована возможность повторной затяжки резьбовых соединений после разборки и после дополнительного нанесения АА на резьбу и показано, что обеспечение необходимого момента (prevailing torque locking) зависит как от марки АА, так и от материала резьбового соединения (таблица 4) [107].

Таблица 4. Влияние способа применения АА на возможность повторной сборки резьбовых соединений.

Марка АА	% сохранения момента отвинчивания от первоначального с АА			
	резьбы М6 с оцинкованным покрытием (grade 8)		резьбы М6 из нержавеющей стали А286 (аэрокосмического назначения)	
	после разборки и повторной затяжки	после разборки и повторного нанесения АА	после разборки и повторной затяжки	после разборки и повторного нанесения АА
Loctite 222 MS	10	80	60	78
Loctite 242	80	80	50	78
Loctite 243	0	100	10	100

Для использования АА при производстве микроэлектронной техники разработано бесконтактное дозирующее устройство, позволяющее точно и с высокой скоростью дозировать АА в непрерывном режиме [108]. Применение АА для создания 3D моделей, армированных волокном, методом прототипирования описано в [109]. Исследована возможность применения АА в ортодонтии для фиксации брекетов к протравленной эмали зуба взамен применяемых адгезивов [110].

Интересное применение АА описано при получении жестких наноструктурных самоочищающихся супергидрофобных полимер-органомонтмориллонитных пленок, демонстрирующих высокую адгезию к металлическим поверхностям. Для этого монтмориллонит, заполненный АА, был модифицирован путем смешения с водно-диспергированным фторметакриловым латексом с последующим образованием устойчивых к истиранию проникаемых полимерных пленок [111]. Сообщается также о получении полимерной матрицы с супергидрофобной поверхностью, состоящей из смеси сополимера поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен) и АА (Loctite 270) и супергидрофобного нанокompозита на ее основе [112].

Таким образом, как видно из обзора, свойства АА могут варьироваться в широких пределах путем использования новых ускорителей различной природы и модифицирующих добавок. Высокая патентная активность и продолжающиеся исследования в области улучшения характеристик АА свидетельствуют об актуальности проблемы и связаны с дальнейшим распространением АА в различных областях техники.

Литература

- Ch.W. Boeder Anaerobic and structural acrylic adhesives. Ch.5. P. 217–243 in “Structural Adhesives. Chemistry and Technology” Edited by S.R.Hartshorn, 1986. Plenum Press. N.J.
- Richard D. Rich Anaerobic adhesive. Ch.39. P.761–774 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K.L. Mittal, 2003. The Second Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- P. Klemarczyk, J. Guthrie Advances in anaerobic and cyanoacrylate adhesives. Ch. 5. P.96–131 in “Advances in structural adhesive bonding”, Edited by D.A. Dillard. 2010. CRC Press LLC.
- A.P. Sineokov, D.A. Aronovich, Z.S. Khamidulova, A.F. Murokh Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers // Polym. Sci. Ser. D 2012, V. 5, № 4, P. 264–279. doi:10.1134/S199542121040168
- David Birkett, David Condron Ch.13. Anaerobic adhesive. Ch.13. P.367–384 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K. L. Mittal, 2018. The Third Ed. Taylor and Francis Group, LLC. N.J.
- Аронович Д.А. Достижения в области повышения термических свойств анаэробных адгезивов. Обзор // Клеи, герметики, технологии 2019. № 7. (в печати)
- WO 2015168630A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions containing blocked (meth)acrylic acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall
- WO 2015168576A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions containing blocked dicarboxylic acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall.
- US 9868689B2 (publ. 2018) Anaerobic curable compositions containing blocked (meth)acrylate acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Joel D. Schall, Anthony F. Jacobine.
- Fu Dan, Fu Xiang-kai, Zou Kuang-dong, Gong Yong-feng Synthesis of Styrene-Acrylic-Maleic Anhydride Copolymers and Application in Anaerobic Adhesive // Journal of Southwest China Normal University (Natural Sci. Ed.). 2006. № 5. P. 98–101.
- US 20090012202A1 (publ. 2009) Acrylated urethanes, processes for making the same and curable compositions including the same / Anthony F. Jacobine, John G. Woods, Joel D. Schall et al.
- WO 2014151358A2 (publ. 2014) Anaerobic curable compositions / Jianping Liu, Andrus Maandi.
- US 20150136323A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions / Andrew D. Messana, David P. Dworak, Angelica Messana et al.
- Фомина Е.В., Коровин Л.П., Фомин В.А. Изучение условий синтеза и свойств диметакриловых производных, содержащих фрагмент димеризованной жирной кислоты // Ж. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 8. С. 1288–1294.
- Патент РФ 2453531, опубл. 2012 г. Диметакриловые эфиры димеризованной жирной кислоты / Фомина Е.В., Коровин Л.П., Аронович Д.А. и др.
- US 7728092B1 (publ. 2010) Anaerobically curable compositions / Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall, John G. Woods.
- US 20060047046A1 (publ. 2006) Thixotropic anaerobic adhesive / Hans Haas.
- CN 102516891B (publ. 2014) Single-component anaerobic adhesive with high filing gap and preparation method thereof.
- Кононенко А.С. Повышение надежности неподвижных фланцевых соединений сельскохозяйственной техники использованием наноструктурированных герметиков // Дисс. на соиск уч. степ. докт. техн. наук. 2012. Московский гос. агроинженерный университет им. В.П. Горячкина. 405 с.
- Кононенко А.С., Кильдеев Т.А., Соловьева А.А. Особенности восстановления шпиндельных валов металлорежущих станков полимерными материалами и нанокompозициями на их основе // Ремонт, восстановление, модернизация. 2018. № 10. С. 3–8.
- WO 2013181355A1 (publ. 2013) Resin compositions for coating substrates to improve sealing performance / Shabbir Attarwala, Viraj Kadam, Qinyan Zhu et al.

22. Ли Р.И., Бочаров А.В., Бутин А.В., Шипулин М.А. Перспективные полимерные и полимер-полимерные композиционные материалы для сборки подшипниковых узлов при изготовлении и ремонте техники // Клеи, герметики, технологии. 2011. № 5. С. 28–33.
23. Ли Р.И., Псарев Д.Н., Малогиин В.А. Полимерный нанокompозит для фиксации подшипников при сборке и ремонте техники // Клеи, герметики, технологии. 2018. № 12. С. 36–47.
24. D. Raftery, M.R. Smyth, R.G. Leonard, D. Heatley Effect of copper(II) and iron(III) ions on reactions undergone by the accelerator 1-acetyl-2-phenylhydrazine commonly used in anaerobic adhesives // Int. J. Adhesion Adhesives. 1997. v.17. P. 151–153.
25. WO 2015125354A1 (publ. 2015) Anaerobically curable adhesive agent.
26. US 20030032736A1 (publ. 2003) Acrylic adhesive compositions containing ketonyl (meth)acrylate / Brendan Kneafsey, Gerry Coughlan.
27. US 6172134B1 (publ.2001) Anaerobically curable composition / Bernard Cooke.
28. US 8198345 (publ. 2012) Lubricious anaerobic curable compositions / Prakash S. Patel, Shabbir Attarwala.
29. Wang Gang, Zhang Da-yong, Zhao Ying et al. // Chemistry and Adhesion 2011. № 4. P. 42–44, 73 (кит.)
30. CN 101058699A (publ. 2007) Fire resistant anaerobic adhesive with low dismounting force moment and preparation method thereof.
31. CN 1803959A (publ. 2006) Low temperature detachable anaerobic adhesive and method for preparing the same.
32. US 20050101689A1 (publ. 2005) Multi-functional alpha-alkoxyalkyl acrylate and methacrylate ester compositions and reworkable polymers formed therefrom / John Woods, Susanne Morrill.
33. JP 5201312B2 (publ. 2013) Anaerobic curable compositions.
34. US 20180072918A1 (publ. 2018) Anaerobic curable compositions / David Birkett, David Mullen, Ronan Crowley.
35. US 6664357B1 (publ. 2003) Method for the preparation of a stable anaerobic/UV/visible light curable adhesive / Robert Edelman.
36. US 7146897B1 (publ. 2006) UV/visible light and anaerobic / Shabbir Attarwala, Ronald E. Belek.
37. US 6883413B2 (publ. 2003) Visible and UV/visible light anaerobic curable primer mix coating / Shabbir Attarwala, Ronald E. Belek.
38. WO 2006051872 (publ. 2006) Anaerobic adhesive compositions or photocurable anaerobic adhesive compositions, containing piperidine compounds / Noriaki Okamoto, Akira Matsumura, Tsuyoshi Mukai.
39. D.A. Aronovich, O.A. Sineokova, N.V. Zaitova, et al. UV-curable anaerobic adhesive compositions. // Polym. Sci. Ser. D. 2015. V.8, № 1. P. 27–32. doi: 10.1134/S1995421215010025
40. JPH 10152672A (publ. 1996) Method for forming gasket / Nobuhiro Katsuno
41. WO 2007120630A2 (publ. 2017) Activated anaerobic adhesive and use thereof / Bernard M. Malofsky, Adam G. Malofsky, Lisa M. Fine.
42. JP 3885945B2 (publ. 2007) Method of curing the anaerobic curable composition and anaerobic curable composition.
43. JP 4998673B2 (publ. 2012) Anaerobic curable compositions.
44. JPH 0853506A (publ. 1996) Curing method for air contacting surface of anaerobic curing composition / Hidemi Doi, Fumitoshi Imaoka, Hideaki Matsuda et al.
45. US 5397812A (publ. 1995) Adhesive composition consisting of microcapsules containing compounds dispersed in a binder / Ikuzo Usami, Makoto Kurihara, Minami Hanada, Kunihiko Nakajima.
46. US 5635546A (publ. 1997) Preapplied silicone threadlocker and sealant / Richard D. Rich, Eerik Maandi, Paula M. Gontarz, Hsien-Kun Chu.
47. US 8691900B2 (publ. 2014) Aqueous-based composition suitable for use in threadlocking applications / Peter Wrobel.
48. CN 102559069B (publ. 2014) High-thixotropy freeze-thaw resistant pre-coating anaerobic adhesive and preparation method of anaerobic adhesive.
49. US 9181457B2 (publ. 2015) Dry-to-the-touch anaerobically curable compositions and products made therefrom / Shabbir Attarwala, Ifeanyi C. Broderick, Qinyan Zhu, Roger J. Grismala.
50. US 8845850B2 (publ. 2014) Anaerobic adhesive and sealant compositions in film form, film spool assemblies containing such compositions in film form and preapplied versions thereof on matable parts / Jeremy Kostick, Loren Nauss, Alessandro Machado Jesus et al.
51. Ли Р.И., Шипулин М.А. Оценочные параметры качества при неразрушающем контроле клеевых металлических соединений в узлах машин // Клеи, герметики, технологии, 2011. № 7. С. 26–30.
52. JP 5428860B2 (publ. 2014) Anaerobic curable compositions.
53. M. Pantoja, J. Abenojar, M. A. Martínez, F. Velasco Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties // Int. J. Adhes. and Adhes. 2016. V. 65. P. 54–62. doi:10.1016/j.jadhadh.2015.11.006.
54. WO 2017154616A1 (publ. 2017) Anaerobic curable resin composition and sealant for welch plug in which same is used.
55. WO 2012073684A1 (publ. 2012) Curable composition.
56. US 6232431B1 (publ. 2001) Anaerobically hardenable sealing compound composition / Satoshi Hosoki.
57. JP 5309762B2 (publ. 2013) Anaerobic curable resin composition.
58. CN 105440960A (publ. 2016) Acrylate screw glue and preparation method thereof.
59. US 6903147B2 (publ. 2005) Optimized anaerobic adhesive compositions and methods of preparing same / Eerik Maandi.
60. Полоз А.Ю., Ващенко Ю.Н. Применение метода математического планирования эксперимента для разработки оптимальных составов анаэробных клеевых композиций // Вопросы химии и хим. технол. 2005. № 4. С. 120–125.
61. D.A. Aronovich, A.F. Murokh, T.M. Kartashova The influence of components of initiating and inhibiting systems on the properties of anaerobic compositions // Polym. Sci. Ser. D. 2008. V. 1. № 1. P. 57–60. doi: 10.1134/S1995421208010176.
62. A.F. Muroch, D.A. Aronovich, M.P. Badryzlova et al. Development of anaerobic gasket seals for automotive industry // Polym. Sci. Ser. D. 2010. V.3, № 2. P. 108–113.
63. Peng Xiaoqin, Chen Liang, Chen Bingyao et al. Preparation of high temperature resistant anaerobic adhesive and its storage life // Chemical Industry and Engineering Progress, 2012. № 9. P. 2058–2063. (кит.)
64. Ou Jing, Xue Ji-dong, Zhong Han-rong Preparation of fast-curable and highly-stable anaerobic adhesive // Adhesion in China. 2012. № 3. P. 57–59.
65. Грязнов Б.А., Бухтияров В.К., Какуевичкий В.А. и др. Применение и прочность полимерных материалов при изготовлении и ремонте машин и оборудования // Изд-во: Ин-т проблем прочности им. Г.С. Пискаренко НАН Украины. Киев. 2013. 296 с. ISBN 978-966-02-6988-0.
66. T. Sawa, R. Sasaki, M. Yoneno An Analysis of Pipe Flange Connections Using Epoxy Adhesives/Anaerobic Sealant Instead of Gaskets // J. Pressure Vessel Technol 1995. V.117, №4, P. 298–304. doi:10.1115/1.2842127.
67. A.A. Bezemer, C.B. Guyt, A. Vlot New impact specimen for adhesives: optimization of high-speed-loaded adhesive joints // Int. J. Adhes. and Adhes. 1998. V. 18. P. 255–260. PII:S 0143-7496(97)00032-8.
68. Eugenio Dragoni Effect of anaerobic threadlockers on the fatigue strength of threaded connections // Int. J. Mater. and Product Technol. 1999. V. 14 № 5–6 P. 445–455 doi: 10.1504/IJMPT.1999.036283.
69. Georges Romanos Strength evaluation of axisymmetric bonded joints using anaerobic adhesives // Int. J. Mater. and Product Technol. 1999. Vol.14 No.5/6, P. 430–444 doi:10.1504/IJMPT.1999.036282.
70. E. Dragoni, P. Mauri Intrinsic static strength of friction interfaces augmented with anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2000. V.20, № 4. P. 315–321.
71. Аюкин З.А. Применение анаэробных герметиков и клеев при сборке и ремонте двигателей внутреннего сгорания // Сборка в машиностроении, приборостроении. Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2002. № 12. С. 14–18.
72. E. Dragoni, P. Mauri Cumulative static strength of tightened joints bonded with anaerobic adhesives // Proc IMechE Part L. J. Mater.: Des. and Appl. 2002. V. 216. № 1. P. 9–15 doi:10.1177/146442070221600102.
73. Воячек И.И. Применение анаэробных материалов при сборке неподвижных соединений типа вал-втулка // Сборка в машиностроении, приборостроении Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2003. № 9. P. 33–37.
74. T. Sekercioglu, H. Rende, A. Gulsoz, C. Meran The effects of surface roughness on the strength of adhesively bonded cylindrical components. // J. Mater. Process. Technol., 2003, V.142, P. 82–86. doi:10.1016/s0924-0136(03)00463-1.

75. Игнатов А.В. Герметизация резьбовых соединений // Клеи, герметики, технологии 2004. № 6. С. 14–16.
76. J. Lidón, B. Pérez, M. A. Martínez, M. Madrid Calculation of the strength of cylindrical assemblies with an anaerobic adhesive // J. Adhes. Sci. and Technol. 2005. V. 19, № 1. P. 41–56. doi:10.1163/1568561053066909.
77. P. Mauri, Eugenio Dragoni Fatigue behavior of bolts and nuts treated with anaerobic thread locking adhesive // Ingegneria Ferroviaria 2006. V. 61, №1. P. 41–49.
78. Tezcan Sekercioglu, Alper Gulsoz, Hikmet Rende The effects of bonding clearance and interference fit on the strength of adhesively bonded cylindrical components // Mater. and Des. 2005. V.26, № 4, P. 377–381. doi:10.1016/j.matdes.2004.05.016.
79. García Germán, Casanova Herley, Araque Pedronel, Toro Alejandro Assessment of thermodynamic adhesion work on AISI 4140 steel plates and rolling bearing liners with anaerobic adhesives // Revista Facultad de Ingeniería univ. Antioquia 2006 N 37 2006, P.164–175. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302006000300015.
80. M. A. Martínez, M. Pantoja, J. Abenojar et al. Analysis of shear strength of cylindrical assemblies with anaerobic adhesives using Weibull statistics // J. Adhes. Sci. and Technol. 2007. V.21, № 16. P. 1659–1669. doi:10.1163/156856107782793249.
81. M. Pantoja, J. Abenojar, F. Velasco Analysis of substrate preparation and curing position on mechanical properties of adhesive joints using statistical methods // J. Adhes. Sci. and Technol. 2007. V. 21, № 11 P. 1045–1058. doi:10.1163/156856107782105927.
82. T. Sekercioglu, V. Kovan, Torque strength of bolted connections with locked anaerobic adhesive // Proc IMechE Part L. J. Mater.: Des. and Appl. 2008. V. 222, P. 83–90. doi:10.1243/14644207JMDA157.
83. M.A. Martínez, F. Velasco, J. Abenojar et al. Analytical solution to calculate the stress distribution in pin-and-collar samples bonded with anaerobic adhesives (following ISO 10123 standard) // Int. J. Adhes. and Adhes. 2008. V.28. №8. P. 405–410. doi:10.1016/j.ijadhadh.2008.04.007.
84. Гончаров А.Б., Тулинов А.Б. Исследование свойств анаэробных материалов в жидкостных и агрессивных средах. // Сборка в машиностроении, приборостроении Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2009. № 1. P. 8–10.
85. Zlatko Tonkovic, Pero Raos, Josip Stojks Application of anaerobic thread sealants in natural gas pipelines // Technical Gazette. 2009. V. 16. № 1. P. 11–14. ISSN 1330–3651.
86. V.A. Kakuevitskii, A.M. Redzyuk, I.V. Ragutskii, D.A. Aronovich The use of anaerobic sealing materials to repair machines and equipment // Polymer Science Series D 2010. V. 3, № 2. P. 141–146. doi: 10.1134/S1995421210020140.
87. M. Angel, M. Casanova Influence of thread geometry on the performance of retaining anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2011. V. 31, № 6. P. 429–433 doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.03.004.
88. M.A Martínez, M. Pantoja, J. Abenojar et al. Influence of thread geometry on the performance of retaining anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2011. V.31, № 6, P. 429–433. doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.03.004.
89. Игнатов А.В. Новые тенденции развития сборки клеевых соединений в машиностроении // Изв. Вузов. Машиностр. 2011. № 10. С. 62–68.
90. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolo Vincenzi How to improve static and fatigue strength in press-fitted joints using anaerobic adhesive // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: J. Mechanic. Eng. Sci. 2011 doi:10.1177/0954406211411402.
91. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolo Vincenzi Experimental analysis of static and fatigue strength properties in press-fitted and adhesively bonded steel – Aluminium components // J. Adhes. Sci. and Technol. 2011. V.25. №18 P. 2521–2538 doi: 10.1163/016942411X580207
92. R. Hunter, D. P. Hess Direct verification of threaded fastener locking compounds and adhesives // Journal of Failure Analysis and Prevention 2012. V. 12. № 6. doi:10.1007/s11668-012-9626-5.
93. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolò Vincenzi Design of hybrid steel-composite interference fitted and adhesively bonded connections // Int. J. Adhes. and Adhes. 2012. V.37 P. 19–25. doi:10.1016/j.ijadhadh.2012.01.011.
94. D. Castagnetti, E. Dragoni Predicting the macroscopic shear strength of adhesively-bonded friction interfaces by microscale finite element simulations // Computational Mater. Sci. 2012. V. 64, P 146–152. doi:10.1016/j.commatsci.2012.05.026.
95. Giorgio Gallio, Mariangela Lombardi, Davide Rovarino et al. Influence of the mechanical behaviour of different adhesives on an interference-fit cylindrical joint // Int. J. Adhes. and Adhes. 2013. V. 47, P. 63–68. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.09.021.
96. D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental assessment of a micro-mechanical model for the static strength of hybrid friction-bonded interfaces // J. Adhes. 2013. V.89, №. 8 P. 642–659. doi:10.1080/00218464.2012.747179.
97. G. Gallio, G. Marcuccio, E. Bonisoli et al. Study of the interference contribution on the performance of an adhesive bonded press-fitted cylindrical joint // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V. 53, P. 89–96. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.008.
98. G.V. Malysheva and O. A. Ryakhovskii Calculation of Force and Tightening Torque of Threaded Joints Assembled Using Anaerobic Material // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2014. V. 7, N. 4. P. 306–309. doi:10.1134/S1995421214040078.
99. D. Castagnetti, E. Dragoni Adhesively-bonded friction interfaces: Macroscopic shear strength prediction by microscale finite element simulations // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V.53 P. 57–64. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.016.
100. A. Hernandez, D. P. Hess Use of anaerobic adhesive for prevailing torque locking feature in threaded fasteners // J. Failure Analysis and Prevention 2015. V. 15, № 5. P. 633–664. doi:10.1007/s11668-015-0008-7.
101. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Pierfranco Mauri, Giorgio Olmi Influence of the engagement ratio on the joint strength of press fitted and adhesively bonded specimens // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V.53 P. 80–88. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.017.
102. Мурох А.Ф., Смирнов В.С., Луконин В.П. и др. Технология сборки трубчатых теплообменников с использованием герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №10. С. 38–40.
103. D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental Investigation and Model Validation of the Shear Strength of Hybrid Interfaces up to Complete Failure // J. Adhes. 2016. V.92, № 7–9. P. 679–697. doi:10.1080/00218464.2015.1115740.
104. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Stefano Fini, Giorgio Olmi An experimental study on the response of a threadlocker, involving different materials, screw dimensions and thread proportioning // Int. J. Adhes. and Adhes. 2018. V. 83, P. 116–122. doi:10.1016/j.ijadhadh.2018.02.024.
105. Игнатов А.В., Островский Ю.А., Мозгин С.А. Автоматизация выбора анаэробной композиции при сборке изделий в дизельном двигателестроении // Сборка в машиностроении, приборостроении. Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2018. № 10. С. 442–450.
106. M. Ragni, D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental validation of a simple shear strength model for hybrid friction-bonded interfaces // Int. J. Adhes. and Adhes. 2018. V. 83, P. 130–136. doi:10.1016/j.ijadhadh.2018.02.026.
107. Alan Hernandez, Daniel P. Hess Prevailing Torque Locking Feature in Threaded Fasteners using Anaerobic Adhesive // Proceedings of the 43rd Aerospace Mechanisms Symposium, NASA Ames Research Center, May 4–6, 2016.
108. Hanzhuang Liang, Floriana Suriawidjaja, Michael Szuch Anaerobic adhesive jetting for micro-electronics packaging applications. // Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT): 2015, V. 2015, №DPC, P. 000726–000742. doi:10.4071/2015DPC-tp32.
109. Pat. EP1749631A1(publ. 2018) Method for making three-dimensional preforms using anaerobic binders / Daniel T. Buckley.
110. Anthony J. Ireland, Martyn Sherriff An investigation into the use of an anaerobic adhesive with two commercially available orthodontic brackets // Dental Materials 2006. V. 22, № 2, P. 112–118. doi:10.1016/j.dental.2005.04.007.
111. Ilker S. Bayer, Andrea Brown, Adam Steele, Eric Loth Transforming Anaerobic Adhesives into Highly Durable and Abrasion Resistant Superhydrophobic Organoclay Nanocomposite Films: A New Hybrid Spray Adhesive for Tough Superhydrophobicity // Applied Physics Express. 2009. V. 2, № 12. 125003. doi:10.1143/APEX.2.125003.
112. Pietro Cataldi, Ilker S. Bayer, Roberto Cingolani et al. A Thermochromic Superhydrophobic Surface // Sci. Rep. 2016. V6, Article number: 27984. doi:10.1038/srep27984.

Синтез и загущающие свойства сополимеров акриловой кислоты и алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов

Synthesis and thickening properties of copolymers of acrylic acid and alkoxy(C12–C14)oligoethylene glycol methacrylates

М.В. САВИНОВА¹, Д.В. ОРЕХОВ¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹,

А.С. СИМАГИН^{1,3}, В.И. ЛОГУТОВ³, Е.А. БОЛЬШАКОВА¹

M.V. SAVINOVA¹, D.V. OREKHOV¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹,

A.S. SIMAGIN^{1,3}, V.I. LOGUTOV³, E.A. BOLSHAKOVA¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

¹ R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

² JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

³ N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Russia, Nizhny Novgorod

shirshin@nicp.ru

Методом радикальной осадительной полимеризации синтезирована гидрофобно-модифицированная полиакриловая кислота, содержащая 1% звеньев различных алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов. Определено влияние количества оксиэтильных звеньев в гидрофильном спейсере и степени нейтрализации карбоксильных звеньев в полимерах на их загущающую способность в воде и смесях вода-пропиленгликоль при различных температурах.

Ключевые слова: алкоксиолигоэтиленгликольметакрилаты, акриловая кислота, радикальная полимеризация, осадительная, полиакриловая кислота, гидрофобно-модифицированная, вода, пропиленгликоль, ассоциативные загустители, вязкость.

Samples of hydrophobically modified polyacrylic acid containing 1% of alkoxy(C12–C14)oligoethylene glycol methacrylate units have been synthesized by free radical precipitation polymerization. The influence of the length of ethoxylated spacer of macromonomers and neutralization degree of carboxylic groups on thickening properties of obtained polymers in water and water-propylene glycol mixtures at different temperatures has been determined.

Keywords: alkoxyoligoethylene glycol methacrylates, acrylic acid, radical precipitation polymerization, hydrophobically-modified polyacrylic acid, water, propylene glycol, associative thickeners, viscosity.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-16-19

Введение

Водорастворимые гидрофобно-модифицированные полимеры (мет)акриловой кислоты широко применяются в качестве ассоциирующихся загустителей и модификаторов реологии водных и водно-органических систем в составе водорастворимых красок, косметических продуктов, средств личной гигиены [1–3]. Конформация и, как следствие, загущающие свойства указанных полимеров в растворах обусловлены конкуренцией электростатического отталкивания заряженных групп и обратимой внутри- и межмолекулярной ассоциации гидрофобных фрагментов [4]. Свойства водных растворов таких полимеров описаны во многих работах (см., например, обзоры [3, 5]), при этом только в немногочисленных публикациях исследовано поведение полимеров такого типа в водно-органических системах [6–8].

Наиболее распространенным вариантом синтеза гидрофобно-модифицированной поли(мет)акриловой кислоты является сополимеризация (мет)акриловой кислоты и гидрофобных сомономеров с длинными неразветвленными алкильными фрагментами, в качестве таких сомономеров часто применяются доступные высшие алкил(мет)акрилаты [4, 8, 9]. В работах [10–12] было показано, что загущающие свойства гидрофобно-модифицированных полимеров акриловой кислоты (ГМ-ПАК) можно изменить введе-

нием в гидрофобные звенья гидрофильных мостиков (спейсеров) разной длины.

Такой вариант может быть реализован, в частности, при использовании в качестве гидрофобных прекурсоров алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов (АОЭГМА). Ранее нами было показано, что АОЭГМА с концевыми метильными группами проявляют в водно-органических смесях ярко выраженные амфифильные свойства [13], активно ассоциируются в водных растворах [14], проявляют специфические эффекты при основном [15] и кислотном [16] гидролизе. Исследована сополимеризация метоксиолигоэтиленгликольметакрилатов с АК [17] и показано, что получаемые сополимеры благодаря поверхностной активности являются эффективными мицеллярными катализаторами синтеза аллилсульфоната натрия в водно-органических системах [18]. Очевидно, что при замене концевых метильных заместителей на высшие алкильные группы амфифильный характер звеньев АОЭГМА должен значительно усиливаться, что повлияет и на загущающие свойства сополимеров.

Целью данной работы было исследование влияния гидрофильных олигоэтиленгликолевых спейсеров на загущающие свойства сополимеров АК и алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов в водных растворах и смесях воды и пропиленгликоля (ПГ).

Интерес к таким смесям связан с тем, что загущенные ассоциативными загустителями растворы вода-пропиленгликоль используются в качестве противообледенительных жидкостей 4 типа (пролонгированного действия) для наземной предполетной обработки воздушных судов в условиях отрицательных температур [6, 19, 20]. В качестве гидрофобных сомономеров для синтеза загустителей были использованы алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликоль-метакрилаты, содержащие 3, 7 или 9 оксиэтильных звеньев, и, в качестве объекта сравнения, лаурилметакрилат (ЛМА), не содержащий таких звеньев. Состав исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров АК представлен на рис. 1.

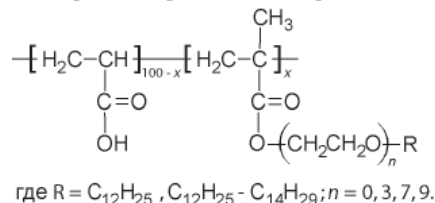


Рис. 1. Состав исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров АК.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовались лаурилметакрилат (ЛМА), метакриловая кислота (МАК), дициклогексилкарбодиимид (ДЦК) и 4-диметиламинопиридин фирмы Sigma-Aldrich, смесь оксиэтилированных высших жирных спиртов фракции C12–C14 (массовое соотношение 3.4:1) марок АЛМ-2, АЛМ-3, АЛМ-7, АЛМ-10 производства ООО «Завод синтанолов» (г. Дзержинск), АК производства АО «Сибур-Нефтехим» (г. Дзержинск), 2,2'-азобис-(2,4-диметилвалеронитрил) марки Vazo-52 фирмы DuPont.

Алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилаты были синтезированы этерификацией МАК оксиэтилированными высшими жирными спиртами фракции C12–C14 (соотношение (1,5–3,0):1,0 мол.) при температуре 120°C в среде толуола (содержание толуола 30% мас.) в присутствии 2% (мас.) п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Синтез ГМ-ПАК проводили методом осадительной радикальной полимеризации в среде этилацетата при температуре 70°C и начальном мольном соотношении АК и гидрофобного сомономера 98,5:1,5 по методике, описанной в [8, 21]. Выход полимеров после промывки 5-кратным избытком этилацетата и сушки под вакуумом составлял не менее 95%.

Содержание остаточных мономеров в реакционных смесях контролировалось методом жидкостной хроматографии на приборе «Хромос ЖХ-301» со спектрофотометрическим детектором ECD2600 (ЕСОМ, Чехия) и колонкой Cosmosil C18 4.6×150 мм (элюент – ацетонитрил). По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров. Поскольку реакционная способность используемых модифицирующих гидрофобных сомономеров (ЛМА и АОЭГМА) при их сополимеризации с АК оказалась мало отличающейся, то содержание гидрофобных звеньев во всех полученных образцах полимеров составляло 1±0,1% мол. Перед определением молекулярно-массовых характеристик полученных ГМ-ПАК проводилась этерификация звеньев АК метанолом при катализе 4-диметиламинопиридином (5% мол. от звеньев АК) в присутствии ДЦК (150% мол. от звеньев АК) в среде ТГФ-метанол (1:1 об.) при температуре 8°C (30 мин) и 50°C (6 ч). Продукт этерификации выделяли высаживанием в гексане и после сушки определяли его молекулярно-массовые характеристики методом гель-проникающей хроматографии с помощью прибора «Хромос ЖХ-301» с рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя последовательными колонками Phenogel 10E4A и Phenogel 10E6A (элюент – тетрагидрофуран).

Динамическую вязкость растворов частично нейтрализованной ГМ-ПАК определяли с использованием вискозиметра Brookfield DV2T в температурном диапазоне +20 ÷ -20°C при интервале нагрузок 0.084÷0.84 с⁻¹ с использованием шпинделя SC4-34. Для нейтрализации карбоксильных звеньев ГМ-ПАК использовались 10%-ные растворы NaOH.

Обсуждение результатов

Обозначения синтезированных сополимеров ГМ-ПАК, их средневесовые молекулярные массы (M_w) и коэффициенты полидис-

персности (P) представлены в табл. 1. Значения молекулярных масс полимеров и мольное содержание в них гидрофобных звеньев отличались незначительно, поэтому основной вклад в различия вязкостных характеристик растворов полимеров вносило варьирование строения гидрофобных звеньев в макромолекулах.

Таблица 1. Обозначения и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров ГМ-ПАК.

Обозначение сополимера	R	n	M_w	P
П-1	C ₁₂ H ₂₅	0	115000	1,93
П-2	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	3	143000	3,16
П-3	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	7	113000	2,51
П-4	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	9	89000	3,36

Поскольку (со)полимеры на основе акриловой кислоты являются полиэлектролитами, конформация их молекул в водных и водно-органических растворах сильно зависит от pH среды [22, 23]. На рис. 2 показано влияние степени нейтрализации карбоксильных звеньев образца П-4 на динамическую вязкость его водных растворов при трех различных температурах. Во всех случаях при увеличении степени нейтрализации полимера изотермы вязкости проходят через максимум. Аналогичный характер имели зависимости и для остальных синтезированных образцов полимеров.

Такой вид изотерм вязкости характерен для водных растворов полиэлектролитов. По мере увеличения степени нейтрализации карбоксильных групп и соответствующего этому переходу их в заряженную карбоксилатную форму COO⁻ конформация макромолекул сначала становится более развернутой (из-за отталкивания отрицательных зарядов разных звеньев) и вязкость растворов увеличивается. Однако при превышении оптимального уровня степени нейтрализации карбоксильных звеньев начинается снижение вязкости растворов вследствие повышения степени экранирования карбоксилатных групп накопившимися противоионами Na⁺, результатом чего становится уменьшение электростатического отталкивания заряженных звеньев цепи [24]. Следует отметить, что введение в макромолекулы гидрофильных олигоэтиленгликолевых спейсеров, а также изменение температуры в интервале 0–20°C не повлияло заметно на оптимальную степень нейтрализации карбоксильных групп (для получения наибольшей вязкости). Среднее ее значение составило 62%, поэтому в дальнейших исследованиях использовалась указанная степень нейтрализации.

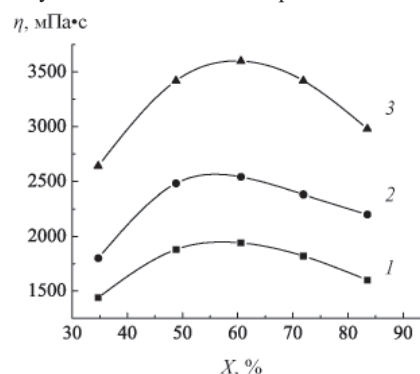


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) водного раствора полимера П-4 (0,30% мас.) от степени нейтрализации карбоксильных звеньев (X , %). Скорость сдвига 0,84 с⁻¹; температура 20 (1), 10 (2) и 0 (3) °C.

Было оценено влияние введения ПГ в водные растворы на значения динамической вязкости растворов синтезированных полимеров. Из рис. 3 видно, что при температурах 0, 10 и 20°C по мере повышения содержания гликоля до 50% мас. наблюдается постепенное снижение динамической вязкости растворов полимера П-2. При всех трех температурах при концентрации ПГ более 50% мас. начинается резкое падение динамической вязкости растворов, что связано с ухудшением качества растворителя и конформационным переходом макромолекул из развернутого в свернутое состояние. Поэтому введение более 50% мас. ПГ в водные растворы нецелесообразно с точки зрения получения вязких растворов. В то же время, для снижения температур застывания смесей уменьшение содержания ПГ менее 50% мас. также является невыгодным. Эти

данные соответствуют информации о применении загущенных смесей воды и ПГ, содержащих около 50% гликоля, в качестве противообледенительных жидкостей [6, 19, 20]. В связи с этим, следующие этапы исследования загущающих свойств синтезированных полимеров проводились в системах вода-ПГ при массовом соотношении компонентов 1:1.

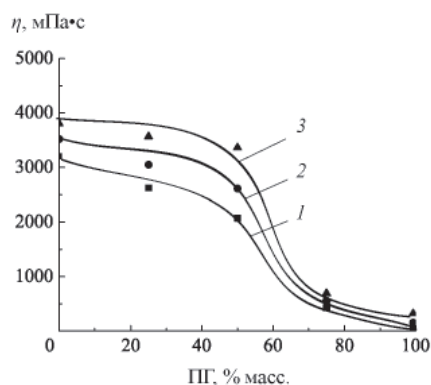


Рис. 3. Влияние содержания ПГ на динамическую вязкость (η) растворов полимера П-2 (0,25% мас.) в смесях вода-ПГ. Скорость сдвига $0,84 \text{ с}^{-1}$; температура 20 (1), 10 (2) и 0 (3) °С.

На рис. 4 представлены изотермы динамической вязкости растворов синтезированных ГМ-ПАК различного состава, полученные при температурах 20, 0 и -20°C . Для всех четырех сравниваемых образцов полимеров характерен постепенный рост динамической вязкости по мере понижения температуры, однако наличие и строение гидрофильных спейсеров оказывает заметное воздействие на значения η и на степень влияния температуры на вязкость. Более высокую вязкость имеют растворы полимеров П-2 и П-3, в молекулах которых гидрофильные спейсеры, связывающие гидрофобный углеводородный радикал с основной цепочкой макромолекулы, содержат соответственно 3 и 7 оксиэтильных звена. Гораздо меньшую вязкость имеют полимер П-1, не содержащий спейсера, и полимер П-4, имеющий наиболее длинный спейсер ($n = 9$). Аналогичный характер зависимости динамической вязкости растворов исследуемых полимеров от длины гидрофильного спейсера макромономеров получен и для водных растворов. Например, вязкость водного раствора образца П-2 (0,3% мас.) при температуре 20°C и скорости сдвига $0,084 \text{ с}^{-1}$ составляет $27000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, в то время как для раствора полимера П-4 той же концентрации – всего $4400 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

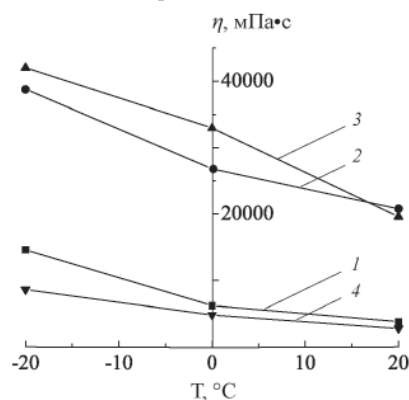


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) от температуры. Образцы ГМ-ПАК: 1 – П-1, 2 – П-2, 3 – П-3, 4 – П-4. Скорости сдвига $0,084 \text{ с}^{-1}$.

Небольшие отклонения в молекулярной массе полимеров не могут быть причиной таких резких различий в вязкостных характеристиках – образцы П-1 и П-3 имеют практически одинаковые значения M_w , но их вязкости при температуре 20°C отличаются в 5,2 раза, а при температуре -20°C – в 2,9 раза. Рис. 5 является наглядным подтверждением преобладающего влияния длины гидрофильного спейсера на динамическую вязкость синтезированных гидрофобно-модифицированных сополимеров АК. Полученная зависимость позволяет прогнозировать, что наибольшей загущающей способностью могут обладать ГМ-ПАК, содержащие спейсеры со значениями n в интервале 4–6. Следует отметить, что полученные зависимости согласуются с описанным в работах [10–12] общим характером влияния длины олигоэтиленгликолевых фрагментов на

ассоциативное поведение и реологические свойства ряда других полиэлектролитов в водных растворах.

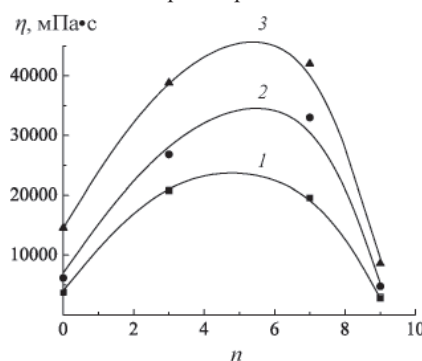


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура 20 (1), 0 (2), -20 (3) °С; скорость сдвига $0,084 \text{ с}^{-1}$.

Известно, что амфифильные гидрофобно-модифицированные полимеры способны взаимодействовать с низкомолекулярными ПАВ в водных и водно-органических системах, что оказывает значительное влияние на вязкость растворов за счет взаимодействия высших алкильных групп ПАВ и полимера [25, 26]. Это часто используется в практических целях. Например, противообледенительные жидкости типа 4 могут содержать, наряду с ассоциативным загустителем, низкомолекулярный ПАВ [19, 20]. Поэтому нами было исследовано влияние добавок ПАВ марки АЛМ-2 на загущающую способность исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров в системе вода-ПГ. Неионогенный ПАВ марки АЛМ-2 представляет собой смесь высших жирных спиртов фракции С12–С14, содержащих 2 оксиэтильных звена. Выбор этой добавки обусловлен проведенными нами ранее исследованиями влияния введения ПАВ разного типа на реологию растворов сополимеров АК и ЛМА в смеси вода-ПГ [21]. Было показано, что наибольший эффект дополнительного загущения получен при использовании АЛМ-2 – неионогенного ПАВ с низкой степенью оксигенирования исходных спиртов.

Как видно из рис. 6, введение АЛМ-2 в растворы всех исследуемых в данной работе ГМ-ПАК приводит к значительному повышению динамической вязкости, особенно в области низких температур. Наблюдаемый эффект связан, вероятно, с кооперацией близких по строению аклильных групп неионогенного ПАВ и ГМ-ПАК, способствующей вовлечению макромолекул в мицеллы ПАВ и формированию более объемных совместных агрегатов ПАВ и ГМ-ПАК по сравнению с индивидуальными растворами полимера. Такая кооперация должна легче протекать по мере понижения энергии теплового движения молекул, т.е. при снижении температуры.

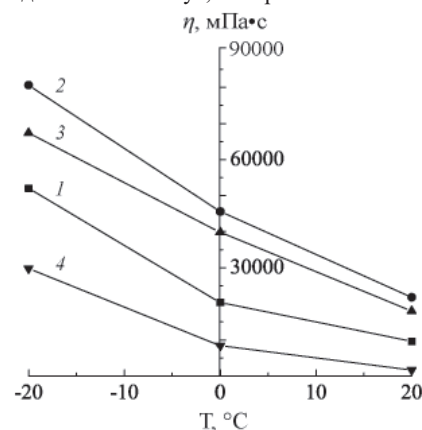


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) в присутствии АЛМ-2 (0,10% мас.) от температуры. Образцы ГМ-ПАК: 1 – П-1, 2 – П-2, 3 – П-3, 4 – П-4. Скорости сдвига $0,084 \text{ с}^{-1}$.

Наличие и длина гидрофильного спейсера в гидрофобных звеньях полимера не оказывают заметного влияния на степень повышения вязкости растворов в результате введения ПАВ. Поэтому добавки неионогенного ПАВ не повлияли на вид полученных при различных температурах зависимостей динамической вязкости

от значения n в гидрофобных звеньях (рис. 7). Как и в отсутствие дополнительных ПАВ, наиболее вязкими были смеси вода и ПГ, содержащие полимеры П-2 и П-3 (имеющими, соответственно, 3 и 7 оксиэтильных звеньев в гидрофильных спейсерах).

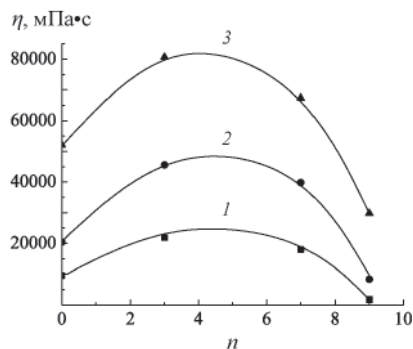


Рис. 7. Зависимость динамической вязкости растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) в присутствии АЛМ-2 (0,10% мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура 20 (1), 0 (2), -20 (3) °C. Скорость сдвига 0,084 с⁻¹.

Таким образом, в данной работе разработаны методики синтеза, анализа и исследованы реологические свойства гидрофобно-модифицированной полиакриловой кислоты, содержащей 1% звеньев алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов, в воде и смесях вода – пропиленгликоль. Показано, что наибольшую загущающую способность в таких растворах проявляют полимеры с гидрофобными звеньями, содержащими гидрофильные спейсеры из 3–7 оксиэтильных звеньев. При отсутствии такого спейсера или при большом количестве оксиэтильных групп в гидрофильном мостике загущающие свойства полимеров ухудшаются. Дополнительное введение неионогенного ПАВ примерно одинаково увеличивает вязкость растворов исследованных ГМ ПАК и не влияет на характер зависимости динамической вязкости растворов от строения гидрофобных звеньев полимеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00989 мол_а.

Литература

- Hawe M. Acrylic Polymers as Rheology Modifiers for Water-based Systems // Handbook of Industrial Water Soluble Polymers. – 2007. – P. 32–72.
- Wu W., Shay G.D. Tailoring HASE rheology through polymer design: Effects of hydrophobe size, acid content, and molecular weight // Journal of Coatings Technology and Research. – 2005. – V. 2, N. 6. – P. 423–433.
- Miller D., Löffler M. Rheological effects with a hydrophobically modified polymer // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – V. 288. – P. 165–169.
- Li Q., Yuan R., Ying L. Study on the molecular behavior of hydrophobically modified poly(acrylic acid) in aqueous solution and its emulsion-stabilizing capacity // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 128(1). – P. 206–215.
- Shay G.D. Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickeners Technology // Advances in Chemistry. – 1989. – P. 457–494.
- Wang Y., Hudson N.E., Pethrick R.A., Schaschke C.J. et al. Poly(acrylic acid)-poly(vinyl pyrrolidone)-thickened water/glycol de-icing fluids // Cold Regions Science and Technology. – 2014. – V. 101. – P. 24–30.
- Hong Z., Yongjun M., Hang W., Lin X. Rheological Properties of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) in Mixed Solutions // Journal of Solution Chemistry. – 2010. – V. 39. – P. 1243–1252.
- Rumyantsev M., Savinova M.V. Steady-shear rheology and activation thermodynamics of the interpolymer complex between nonionic polymeric surfactant and hydrophobically modified polyacrylic acid in propylene glycol–water mixture // Polymer Bulletin. – 2018. – V. 1. – P. 17–30.
- Zhuang D., Ai-hua Da J.C., Zhang Y., Dieing R. et al. Hydrophobically modified polyelectrolytes II: synthesis and characterization of poly(acrylic acid-co-alkyl acrylate) // Polymers for Advanced Technologies. – 2001. – V. 12. – P. 616–625.
- Tam K.C., Ng W.K., Jenkins R.D. Further studies on the rheological properties of hydrophobically modified polyelectrolyte systems: effect of varying degree of ethoxylation // Polymer International. – 2007. – V. 56. – P. 569–575.
- Dai S., Tam K.C., Jenkins R.D. Dynamic Light Scattering of Semidilute Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Solutions with Different Lengths of Poly(ethylene oxide) Spacer Chain // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2005. – V. 43. – P. 3288–3298.
- Tomatsu I., Hashidzume A., Yusa S., Morishima Y. Unique Associative Properties of Copolymers of Sodium Acrylate and Oligo(ethylene oxide) Alkyl Ether Methacrylates in Water // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – P. 7837–7844.
- Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. – 2015. – V. 18(4). – P. 378–384.
- Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A. et al. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water–hexane mixtures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – V. 481. – P. 20–30.
- Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. et al. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of water-soluble methacrylic esters // Designed Monomers and Polymers. – 2017. – V. 20(1). – P. 136–143.
- Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M. V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates // European Polymer Journal. – 2018. – V. 100. – P. 18–24.
- Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. et al. The radical copolymerisation of acrylic acid and methoxypolyethylene glycol methacrylate in an aqueous solution // International Polymer Science and Technology. – 2018. – V. 45. – P. 35–38.
- Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Khokhlova T.A. Synthesis of sodium allyl sulfonate in an aqueous medium by micellar catalysis with methoxy polyethylene glycol methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – P. 881–886.
- Compositions for deicing/anti-icing: pat. 8562854 US. № 201113578924; appl. 17.02.2011; publ. 22.10.2013.
- Environmentally compatible defrosting and antifreeze agents for aeroplanes: pat. 6921495 US. № 20040479778; appl. 16.06.2004; publ. 26.07.2005.
- Румянцев М.С., Савинова М.В., Казанцев О.А. и др. Влияние поверхностно-активных веществ разного типа на реологические характеристики водно-гликолевых растворов полиакриловых загустителей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 11–17.
- Alves L., Lindman B., Klotz B., Böttcher A. et al. Controlling the swelling and rheological properties of hydrophobically modified polyacrylic acid nanoparticles: Role of pH, anionic surfactant and electrolyte // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2014. – V. 459. – P. 233–239.
- Santos Z.M., Wanderley Neto A.O., Dantas T.N.C., Pereira M.R. et al. Rheology of acrylic latices as a function of carboxyl neutralization // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – P. 3314–3324.
- Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Ю.Д. Семчиков. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия». – 2005. – 368 с.
- Talwar S., Scanu L.F. Hydrophobic interactions in associative polymer/nonionic surfactant systems: Effects of surfactant architecture and system parameters // Journal of Rheology. – 2006. – V. 50(6). – P. 831–847.
- Yongqiang W., Yixiu H., Hong Z., Ke W. et al. Investigation on the Interaction Between Hydrophobically Modified Polyacrylic Acid and Wormlike Micelles Under Shear // Journal of Solution Chemistry. – 2015. – V. 44(6). – P. 1177–1190.

Теплостойкость и атмосферостойкость сополимерных органических стекол

Heat and weather resistance of copolymer organic glasses

Ю.П. ГОРЕЛОВ¹, И.А. ШАЛАГИНОВА¹, Ю.В. ВОЛОСОВА¹, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}

Y.P. GORELOV¹, I.A. SHALAGINOVA¹, Y.V. VOLOSOVA¹, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск, Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

gorelov@nicpr.ru

Исследованы параметры светостойкости, теплостойкости и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров метилметакрилата с различными метакриловыми мономерами, содержащими УФ-абсорберы и УФ-стабилизаторы. Показано, что лучшим стабилизирующим эффектом обладают УФ-стабилизаторы – тушители возбужденных состояний: дифенил и изомеры терфенила. Зафиксировано снижение водопоглощения сополимерных органических стекол при введении в состав сополимера мономеров, содержащих циклические фрагменты. Показано, что введение в систему метилметакрилат – метакриловая кислота в качестве сомономера циклогексилмалеимида позволяет увеличить теплостойкость органических стекол.

Ключевые слова: органическое стекло, полиметилметакрилат, сополимеры, светостойкость, теплостойкость, УФ-стабилизатор, УФ-абсорбер, ударная вязкость, температура размягчения, водопоглощение

The parameters of light resistance, heat resistance and water absorption of organic glasses based on methyl methacrylate copolymers with various methacrylic monomers containing UV absorbers and UV stabilizers are investigated. It has been shown that UV stabilizers – quenchers of excited states: diphenyl and isomers of terphenyl have the best stabilizing effect. A decrease in water absorption of copolymer organic glasses with the introduction of cyclic fragments into the copolymer was established. It was shown that the introduction of methyl methacrylate – methacrylic acid into the system as a comonomer of cyclohexylmaleimide allows increasing the heat resistance of organic glasses.

Keywords: organic glass, polymethyl methacrylate, copolymers, light resistance, heat resistance, UV stabilizer, UV absorber, impact strength, softening temperature, water absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-20-22

Органические стекла на основе полиметилметакрилата (ПММА) находят широкое применение в качестве конструкционного оптического материала в авиастроении и других отраслях промышленности. В настоящее время существует несколько основных технологий получения оптических конструкционных листовых материалов на основе ПММА, при этом органические стекла, полученные методом блочной полимеризации в формах из силикатных стекол, обладают уникальным комплексом оптических, физико-механических и термических свойств.

Одним из важнейших параметров для конструкционных оптических полимеров является теплостойкость, которая характеризуется, как правило, значением температуры размягчения (T_p), т.е. предельной температурой, при которой (со)полимер находится еще в стеклообразном состоянии, но сохраняет при этом необходимый для конструкционного материала комплекс деформационно-прочностных свойств.

Одним из способов повышения теплостойкости метакриловых (со)полимеров является увеличение жесткости макромолекулярных цепей, для чего в состав (со)полимера вводят сильнополярные группы, например, карбоксильные, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям, или звенья с объемными циклическими фрагментами, ограничивающими подвижность боковых групп в макромолекуле.

В последние годы все больше начинают использоваться органические стекла на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), введение которой позволяет поднять значения температуры размягчения стекол с 120°C до 140–150°C. Однако при этом наблюдается негативное изменение ряда других важных параметров, например, снижается светостойкость, повышается водопоглощение, что, в совокупности,

приводит к снижению атмосферостойкости и эксплуатационного ресурса сополимерных стекол такого типа. Проблеме получения сополимерных органических стекол с удовлетворительными температурно-деформационными и эксплуатационными параметрами и посвящена данная статья.

Известно, что ПММА достаточно стабилен при воздействии солнечного излучения. Светостойкость стекол на его основе (СО-95, СО-120) в действующей нормативной документации [1] характеризуется допустимым снижением значения коэффициента пропускания после облучения ртутно-кварцевой лампой типа ДРТ-400 с длиной волны 240–320 нм в течение 50 часов. При этом снижение коэффициента пропускания не должно превышать 1,5–2,0% для различных марок стекол. Однако данный метод оценки светостойкости вряд ли можно считать оптимальным. При исходных значениях коэффициента пропускания стекол 90–92% его снижение на данную величину не дает информации о деструктивных процессах, происходящих в полимере. Незначительное снижение пропускания может быть обусловлено, например, появлением небольшой желтизны, которая не связана со снижением значений физико-механических свойств.

Важно отметить, что в состав стекол на основе ПММА входят УФ-абсорберы, сдвигающие границу пропускания стекол с 290 до 340–380 нм. В качестве УФ-абсорберов применяются фенилсалицилат (ФС) или Тинувин-П (2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол) (ТП).

Органические стекла на основе сополимеров ММА-МАК при более высоких значениях теплостойкости обладают более низкой атмосферостойкостью, обусловленной, во-первых, меньшей стабильностью звеньев МАК к действию УФ-излучения, во-вторых, их повышенной гидрофильностью, приводящей к увеличению

Таблица 1. Изменение ударной вязкости (a_n) органических стекол после УФ-облучения в течение 150 часов: a_0 – исходная ударная вязкость; a_1 – удар по облученной поверхности; a_2 – удар по необлученной поверхности.

№	УФ-абсорбер, % масс.		УФ-стабилизатор, % масс.		Ударная вязкость a_n , кДж/м ²			Коэффициент сохранения ударной вязкости $K_2 = a_2/a_0$
					a_0	a_1	a_2	
Модификации гомополимерных органических стекол (СО-120)								
1	-		-		19,4	19,4	5,6	0,29
3	ФС	0,20			18,8	20,5	9,2	0,49
2	ТП	0,05			18,0	18,2	9,5	0,53
4	-		ДФ	0,1	18,1	18,1	16,2	0,90
5	ТП	0,05			18,3	18,3	16,7	0,91
6					18,0	17,5	18,0	1,00
7			ТФ	1,3	18,8	19,1	18,8	1,00
Модификации сополимерных органических стекол (СО-133К)								
8	-		-		22,4	20,3	2,9	0,13
9	-		ДФ	1,3	21,9	22,4	6,7	0,31
10	ТП	0,05			22,0	21,6	7,8	0,35
11			ТФ	1,3	21,0	19,6	16,6	0,79

Таблица 2. Изменение ударной вязкости органических стекол после УФ-облучения.

№	Тип стекла	УФ-стабилизатор	Ударная вязкость, кДж/м ²			Коэффициент сохранения	
			a_0	a_1	a_2	$K_1 = a_1/a_0$	$K_2 = a_2/a_0$
1	СО-120	-	20,6	21,2	15,7	1,03	0,76
2	СО-133(К)	-	22,4	7,6	6,0	0,34	0,27
3		ДФ	20,6	13,8	9,0	0,67	0,44
4		ТФ	23,1	21,1	21,1	1,03	0,91

водопоглощения сополимерных стекол и, как следствие, снижению их устойчивости к напряжениям, возникающим в процессе эксплуатации. Поэтому, в отличие от стекол на основе ПММА (СО-120), сополимерные стекла требуют введения в рецептуру кроме УФ-абсорбера также УФ-стабилизаторов.

Наиболее эффективным классом УФ-стабилизаторов для сополимерных стекол являются стабилизаторы – «тушители» возбужденных состояний макромолекул, к которым относятся дифенил (ДФ) и изомеры терфенила (ТФ). Например, в выпускаемых серийно сополимерных стеклах типа СО-133К в качестве УФ-стабилизатора применяется ДФ.

Для объективной оценки светостойкости стекол был применен метод, основанный на изменении ударной вязкости оргстекла (a_n) в условиях нагружения облученной поверхности, т.е. образец стекла подвергался удару со стороны необлученной поверхности, при этом растягивающим напряжениям подвергалась облученная поверхность. Ударная вязкость определялась согласно [2]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Важно отметить, что все приведенные в таблице 1 варианты органических стекол отвечают стандартным требованиям по светостойкости. Однако при этом степень повреждения их поверхности при облучении, характеризуемая коэффициентом сохранения ударной вязкости (K_2), варьируется в широком интервале значений: от 0,13 до 1,0. Видно, что сополимерные стекла в отсутствие стабилизирующих добавок как минимум в 2 раза менее устойчивы к облучению по сравнению со стеклами на основе ПММА. Введение ДФ увеличивает значение K_2 с 0,13 до 0,31–0,35. После 150 часов облучения стекол, содержащих ТФ, получено значение K_2 , равное 0,79, что выше значений для серийных органических стекол на основе ПММА при данных условиях (0,49–0,53). Влияние природы применяемого УФ-абсорбера в сочетании с ДФ (ТФ) не обнаруживается, хотя в случае сополимерных стекол его присутствие несколько повышает устойчивость стекол к облучению.

Несколько образцов опытных и серийных стекол были подвергнуты светотепловому старению в соответствии с [3] в камере типа «Ксенотест» с использованием ксенонового источника излучения, спектральное распределение которого приближается к спектральному распределению солнечного света. Средняя суммарная облученность источника 1,5 кал/см²·мин, температура испытаний 50±5°C, время испытаний 500 часов.

Приведенные в таблице 2 результаты подтверждают более низкую стабильность серийных сополимерных стекол типа СО-133К по сравнению со стеклами на основе ПММА (СО-120). Замена ДФ на ТФ практически уравнивает стабильность двух типов стекол в условиях светотеплового старения.

Важно отметить, что при высокой эффективности светостабилизаторов-тушителей недостатком их применения является заметное снижение теплостойкости получаемых (со)полимеров. Так, введение

в ПММА (СО-120) 1,3% масс. ДФ или ТФ (см. пп. 6, 7 таблицы 1), обеспечивающее абсолютное сохранение значения ударной вязкости после УФ-облучения, приводит к снижению температуры размягчения (T_p) на 6°C. Для устранения выявленного недостатка был предложен метод светостабилизации органических стекол за счет применения на стадии синтеза мономерного УФ-стабилизатора дифенилметакрилата (ДФМА) [4], введение которого в сополимер не снижало показатель температуры размягчения, что позволило получать теплостойкие органические стекла (до 150°C) с высокой светостойкостью.

Другим немаловажным эксплуатационным фактором для оптических конструкционных материалов является влагостойкость. В процессе эксплуатации изделия из оргстекла подвергаются комплексному воздействию атмосферной влаги, что приводит к заметному снижению оптических и физико-механических характеристик. Вследствие этого в нормативно-технической документации на органические стекла вводится показатель «водопоглощение», характеризующий количество поглощенной воды в определенных условиях. В отечественной документации данный показатель до недавнего времени не имел серьезного значения. Так, показатель «водопоглощение» в действующем стандарте [1] отнесен к числу справочных. Вместе с тем, важно отметить, что в зарубежных спецификациях оптические акриловые листы классифицируются по показателю влагостойкости, требования по водопоглощению приведены в зависимости от толщины листа, в квалификационное испытание входит определение «длительного водопоглощения» при температуре 60°C в течение 25 суток [5].

В процессе эксплуатации органических стекол на основе сополимеров ММА-МАК марок 2-55, Т2-55, 1-57 [6] (их аналоги: СО-133, СО-140 [7]) и последующих испытаний в условиях естественного и искусственного старения (испытания проводились в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова), было обнаружено, что они имеют весьма ограниченный ресурс эксплуатации по сравнению со стеклами на основе гомополимеров ММА (СОЛ, СО-95, СТ-1, СО-120). Уже через 2–3 года эксплуатации отмечалось значительное снижение уровня деформационно-прочностных свойств сополимерных стекол. Коэффициенты сохранения физико-механических свойств оргстекла марки 2-55 после климатического старения в течение 2–3 лет в условиях открытой экспозиции имеют значения 0,3–0,5, в то время как для стекол на основе ПММА (СО-120, СТ-1) после 7–10 лет старения во всех климатических зонах они не ниже 0,7. При этом стоит отметить, что справочные показатели водопоглощения стекол на основе ПММА и сополимеров ММА-МАК отличаются весьма незначительно: при толщине стекла 3 мм 0,3 и 0,4 % соответственно [1]. Для сравнения, зарубежный стандарт [5] регламентирует следующие ключевые нормы допустимого водопоглощения для органических стекол, предназначенных для применения в авиационном

остеклении: стандартное водопоглощение (при нормальной температуре в течение 10 суток – не более 0,5% (при толщине стекла 4 мм)) и длительное водопоглощение (при температуре воды 60°C в течение 25 суток – не более 2,9% (для образца стекла 3×25×50 мм)).

Известно, что снижение водопоглощения метакрилатов возможно за счет их сополимеризации с гидрофобными мономерами, например, с различными циклосодержащими мономерами (ЦМ) [8]. Поэтому представляло интерес оценить влияние природы ЦМ на водопоглощение сополимерных органических стекол на основе системы ММА-МАК. В качестве ЦМ были исследованы циклогексилметакрилат (ЦГМА), циклогексилмалеимид (ЦГМИ), 4-хлорфенилметакрилат (ФМА), изоборнилметакрилат (ИБМА), пентахлорфенилметакрилат (ПХФМА). Основные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Водопоглощение органических стекол на основе сополимеров ММА-МАК-ЦМ = (62:18:20)% масс.

№	ЦМ	Водопоглощение, %	
		20°C, 10 суток	60°C, 25 суток
1	–	0,98	5,6
2	ЦГМА	0,67	3,8
3	ЦГМИ	0,90	–
4	ИБМА	0,80	4,2
5	ФМА	0,66	3,5
6	ПХФМА	0,72	3,7

Введение в состав сополимера ММА-МАК гидрофобного мономера позволило снизить в некоторых случаях значение как «стандартного», так и «длительного» водопоглощения стекол более чем на 30%. Полученные результаты в совокупности с данными по повышению светостойкости сополимерных стекол использованы при разработке новых теплостойких сополимерных органических стекол с повышенной атмосферостойкостью (СО-140А, СО-150А). Так, например, органические стекла марки СО-140А [7] при «стандартном» водопоглощении не более 0,3% имеют длительное водопоглощение не более 2,9%, что соответствует зарубежным нормам.

Как было отмечено ранее, введение в состав метакриловых сополимеров звеньев с объемными циклическими фрагментами может приводить не только к снижению водопоглощения, но и к увеличению теплостойкости. Например, известно [9], что сополимеризация ММА с ЦГМИ позволяет увеличить теплостойкость сополимера на 30–35°C. Поэтому представляло интерес оценить влияние введения ЦМ в систему ММА-МАК ЦМ на теплостойкость органических сополимерных стекол.

Таблица 4. Значения температуры размягчения и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров ММА-МАК-ЦМ различного состава.

№	ММА, % масс.	МАК, % масс.	ЦМ		T _p , °C	Водопоглощение (20°C, 10 суток)
			тип	% масс.		
1	82	18	—	—	149	1,20
2	72		ЦГМА	10	148	0,95
3	52			30	147	0,84
4	82		ФМА	10	148	0,95
5	62			20	148	0,74
6	67		ЦГМИ	15	159	0,97
7	62		ЦГМИ	10	154	0,91
			ЦГМА	10		
8			ЦГМИ	8	157	0,76
		ФМА	12			

В таблице 4 приведены средние значения теплостойкости и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров ММА-МАК-ЦМ. Видно, что введение ЦГМА и ФМА не приводит к росту теплостойкости. По влиянию на показатель водопоглощения введение в состав сополимера ФМА более эффективно по сравнению с ЦГМА. Из данных таблицы 4 следует, что при содержании ФМА в сомономере 20% масс. водопоглощение снижается почти на 40%, в то время как при введении 30% масс ЦГМА – лишь на 30%. Введение в состав сополимера ЦГМИ значительно повышает теплостойкость при одновременном снижении водопоглощения, однако последнее менее выражено по сравнению с ЦГМА и ФМА. Совместное применение ЦГМИ и ФМА в относительно небольших концентрациях (8 и 12% масс. соответственно) позволяет почти на 40% снизить водопоглощение по сравнению с сополимером ММА-МАК и одновременно повысить значение теплостойкости на 7–10°C.

Таким образом, сополимеры ММА-МАК-ФМА-ЦГМИ могут рассматриваться как основа для получения органических стекол с теплостойкостью до 160°C и пониженным водопоглощением.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физико-механических испытаний ИЛЦ АО «НИИ полимеров» за проведение испытаний опытных и серийных образцов (со)полимерных стекол.

Литература

- ГОСТ 10667-90 Стекло органическое листовое. Технические условия. – Введ. 01.07.91. – М.: Издательство стандартов, 1990 – 34 с.
- ГОСТ 4647-2015 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. – Введ. 01.01.2017. – М.: Стандартинформ, 2016 – 18 с.
- ГОСТ 9.708-83 Пластмассы. Методы испытания на старение под воздействием естественных и искусственных климатических факторов. – Введ. 01.01.85. – М.: Издательство стандартов, 1984 – 12 с.
- Пат. 2355674 Российская Федерация, МПК C07C67/08, C07C67/10. Метод получения 4-бифенилметакрилата [Текст] / Кобякова Н.К., Бешенова Е.П., Иванова Е.П.; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИ полимеров». – № 2007139121/04; заявл. 22.10.2007; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 7 с.
- MIL-PRF-8184F. Спецификация технических характеристик. Пластмассовые листы, акриловые, модифицированные. 5 октября 1998 г.
- Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. – М.: Химия. С. 9.
- Стекло органическое марки СО-140А. Технические условия. ТУ 2216-483-00208947-2007.
- Пат. 2277105 Российская Федерация, МПК C08F220/18. Состав для получения органического стекла [Текст] / Горелов Ю.П., Гущев В.В., Шалагинова И.А., Лосева Г.В., Панкратова Л.В., Ефимов А.Л., Кобякова Н.К., Бешенова Е.П., Куприхина Е.В., Кузина М.В., Сафонова Н.Н., Переварюха М.А., Каблов Е.Н., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А.; заявители и патентообладатели: ФГУП «НИИ полимеров», ФГУП «ВИАМ». № 20050100519 20050113; заявл. 13.01.2005; опубл. 27.05.2006, Бюл. № 15. – 8 с.
- Usha V., Varma I.K., Bhayani G.G., Sinha T.J.M., Copolymers of methyl methacrylate and N-cyclohexyl maleimide: Preparation and properties [Текст] / V. Usha et.al.// J. Angew. makromol. Chem. – 1994. – V.221, №1. – P. 1–9.

Изучение особенностей суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ

Study of the features of suspension polymerization of methyl methacrylate in the presence of polymeric surfactants

Е.С. КЛЮЖИН¹, А.А. ХОЛОДОВА¹, О.А. САЦКЕВИЧ², И.А. ГРИЦКОВА²

E.S. KLUZHIN¹, A.A. KHOLODOVA¹, O.A. SATKEVICH², I.A. GRIZKOVA²

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, Нижегородской обл.

¹ JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhni Novgorod Region, Dzerzhinsk klyuzhin@nicpr.ru

² ФГБОУ ВПО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва

² Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies
o.a.satkevich@yandex.ru

Изучены молекулярно-массовые характеристики полимера, полученного суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ – (со)полимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты, натриевой соли сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой и сополимера акриламида с акрилонитрилом и акриловой кислотой. Обнаружено, что высокодисперсная фракция (0,5–2 мкм) полиметилметакрилата имеет повышенную молекулярную массу и даже при ее содержании до 1% масс. оказывает заметное влияние на среднюю молекулярную массу полимера. Показано, что эффективным способом снижения содержания частиц полимера размером 0,5–2 мкм является использование диспергатора, в котором коллоидная растворимость метилметакрилата минимальна.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, полиметилметакрилат, полимерные ПАВ, молекулярная масса, высокодисперсная фракция.

The molecular weight characteristics of the polymer obtained by suspension polymerization of methyl methacrylate in the presence of polymeric surfactants – (co)polymers of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, sodium salt of methyl methacrylate copolymer with methacrylic acid and acrylamide copolymer with acrylonitrile and acrylic acid are studied. It was found that the highly dispersed fraction (0.5–2 μm) of polymethyl methacrylate has an increased molecular weight and even at a content less than 1% has a noticeable effect on the average molecular weight.

It is shown that an effective way to reduce the content of polymer particles 0.5–2 μm is the use of a dispersant, in which the colloidal solubility of methyl methacrylate is minimal.

Keywords: suspension polymerization, polymethyl methacrylate, polymeric surfactants, molecular weight, highly dispersed fraction.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-23-25

Полиметилметакрилат (ПММА) наряду с атмосферостойкостью и высокими физико-механическими характеристиками отличается хорошей прозрачностью, благодаря чему применяется во многих отраслях промышленности при изготовлении изделий светотехнического назначения. Из него получают изделия сложного профиля в экструдерах и литьевых машинах, куда ПММА поступает в виде гранул, сформированных из порошкообразного полимера, полученного суспензионной полимеризацией.

В процессе грануляции порошкообразный ПММА смешивается с различными добавками, корректирующими его свойства, однако основные характеристики, особенно важные при его применении и переработке, формируются на стадии синтеза полимера. Наиболее значимыми из них являются молекулярная масса и гранулометрический состав полимерной суспензии. Молекулярная масса полиметилметакрилата оказывает значительное влияние на текучесть полимера, характеризуемую показателем текучести расплава (ПТР). Для переработки полиметилметакрилата экструзией он должен иметь ПТР 0,3–12 г/10 мин, а литьем под давлением – 2–30 г/10 мин. [1]

Целью настоящей работы является изучение влияния рецептурных факторов при суспензионной полимеризации метилметакрилата на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата и пути их регулирования.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат (ГОСТ 20370-74), 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоту (Degussa, Германия), перекись лаурила (ГОСТ 14888-78), третбутилпербензоат (ТУ 6-05-1997-85), бутилмеркаптан (БМК) (CAS № 109-79-5), лаурилмеркаптан (ЛМК) (CAS № 112-55-0), октилмеркаптан (ОМК) (CAS № 111-88-6), 2-этилгексилтиогликолят (ЭГТГ) (CAS № 7659-86-1), натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, полученную нейтрализацией водного раствора сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (ТУ 6-01-1070-76), реагент ВПРГ (ТУ 2458-012-61350033-2011) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Полиметилметакрилат получали суспензионной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в воде в присутствии инициатора перекиси лаурила (ПЛ) и третбутилпербензоата (ТБПБ), регуляторов молекулярной массы и диспергатора. В качестве диспергатора использовали натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (МКМ), сополимер акриламида с акрилонитрилом и акриловой кислотой (реагент ВПРГ), гомополимер 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты (полиАМПСК) и сополимер АМПСК с метилметакрилатом (АМПСК-ММА).

Синтез проводили в химическом реакторе Ecoclave (ф. Büchi Glus Uster, Швейцария), состоящем из стеклянного плоскодонного

сосуда объёмом 1,6 литра с рубашкой, систем автоматического поддержания температуры и скорости перемешивания реакционной массы.

В стеклянный реактор загружали рассчитанные количества воды и диспергатора, содержимое реактора перемешивали и начинали нагрев. Концентрация диспергатора 0,15 масс.%. При достижении 40°C загружали в реактор предварительно приготовленную мономерную смесь с инициатором и регулятором молекулярной массы и продолжали нагрев до 80°C при скорости перемешивания 850 об/мин. Массовое соотношение [Вода]:[MMA] = 2:1. Реакционную массу выдерживали 2 часа при 80°C и 2 часа при 100°C. По окончании процесса содержимое реактора охлаждали до 40°C. Полимер выделяли фильтрацией через капроновый фильтр марки 76ПА-50, промывали дистиллированной водой, сушили при 80°C до содержания влаги не более 0,5%.

Гомо- и сополимер АМПСК синтезировали методом растворной полимеризации по методике [2].

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (ММР) полиметилметакрилата изучали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе «Хромос ЖХ-301».

Массовую долю нелетучих веществ в маточнике, полученном при фильтрации суспензии полимера, определяли методом высушивания при температуре 100–105°C в течение 3 часов по ГОСТ Р 52487-2005.

Средний диаметр частиц ПММА анализировали методом рассева полимера на ситах и рассчитывали по формуле (1). Рассев проводили на анализаторе ситовом А-20 в течение 30 минут.

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^k p_i}{\sum_{i=1}^k \frac{p_i}{d_i}} \quad (1)$$

где: p_i – вес i фракции; d_i – диаметр частиц i фракции.

Поверхностное и межфазное натяжение водных растворов диспергаторов изучали методом Дю-Нуи с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра К9 (Германия, ф. KRÜSS). Метод заключается в измерении силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости [3].

Растворимость MMA в воде и водных растворах сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с метилметакрилатом определяли по рефракции водной фазы эмульсии, насыщенной мономером [4], используя рефрактометр марки ВНА-22. Коллоидную растворимость MMA в ассоциатах макромолекул диспергатора рассчитывали по разнице между значениями его растворимости в водных растворах полимерного диспергатора и воде.

Внешний вид поверхности частиц полиметилметакрилата оценивали с помощью сканирующего микроскопа C-2500 (фирма Hitachi, Япония). Препарирование проводилось нанесением образцов на клейкую ленту с последующим напылением мономолекулярного слоя золота в вакуумно-распылительной установке.

Результаты и их обсуждение

Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата традиционно регулируются выбором природы и концентрации инициатора и регулятора молекулярной массы [5, 6]. На рисунке 1 представлено влияние концентрации инициатора перекиси лаурила в присутствии меркаптанов разного химического состава на молекулярную массу ПММА.

Видно, что с увеличением концентрации ПЛ с 0,5 до 1,0% мас. в присутствии всех испытанных меркаптанов наблюдается снижение средневесовой молекулярной массы ПММА с 220 до 71 тыс. г/моль, причем наибольшее ее снижение обеспечивает октилмеркаптан, а 2-этилгексилтиогликолят приводит к получению полиметилметакрилата с более высокой молекулярной массой 139–220 тыс. г/моль. Использование широко применяемого регулятора молекулярной массы лаурилмеркаптана приводит к снижению молекулярной массы с 121 до 95 тыс. г/моль, т.е. его эффективность близка к октилмеркаптану.

Имея представленные на рисунке 1 данные, легко провести регулирование молекулярной массы полиметилметакрилата в нужном направлении и достичь требуемого значения. Однако на практике производители часто сталкиваются с получением нестабильных значений молекулярной массы разных партий полимера, синтезированных в одинаковых рецептурных условиях.

Образующийся в процессе суспензионной полимеризации полимер по окончании синтеза выделяется фильтрацией и промывается водой. При выделении полимера удаляется и водная фаза – маточник, содержащий наряду с диспергатором мелкие частицы полимера.

На рисунке 2 представлен внешний вид высокодисперсной полимерной фракции, выделенной из маточника. Видно, что наряду с частицами неправильной формы, пленками и скоагулированными частицами в ней присутствуют шарообразные частицы правильной формы широкого диапазона размеров вплоть до 150–180 мкм.

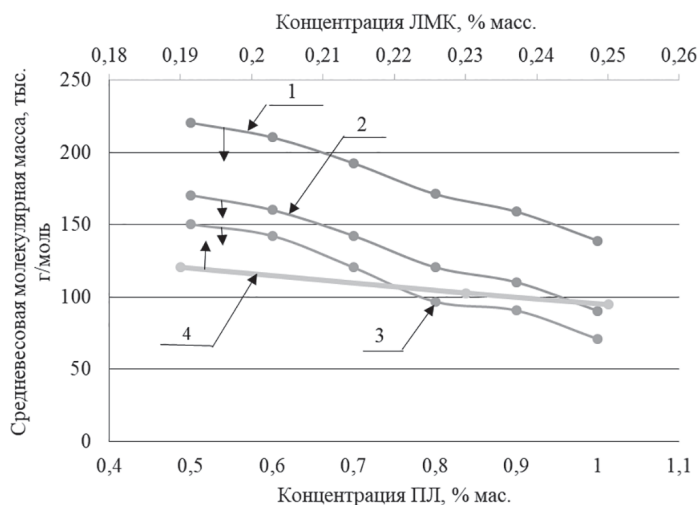


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы суспензионного ПММА от концентрации ПЛ в присутствии различных меркаптанов (1, 2, 3) (Смеркаптан = 0,3% мол.) и от концентрации ЛМК (4) (СПБ = 0,8% мас.) (1 – ЭГТГ, 2 – ЛМК:БМК (0,08:0,11 масс.ч.), 3 – ОМК, 4 – ПЛ).

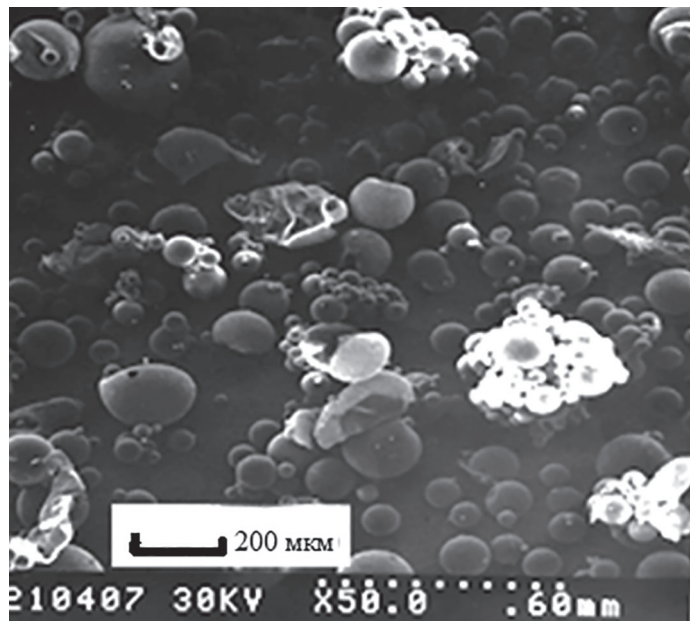


Рис. 2. Внешний вид частиц полимера фракции, выделенной из маточника. Увеличение в 50 раз.

Значения молекулярной массы ПММА из высушенного маточника оказались близки к полимеру до промывки и незначительно снижались после промывок (Таблица 1).

Таблица 1. Влияние промывки на средневесовую молекулярную массу ПММА.

№ п/п	Описание образца	M_w , тыс. г/моль	$d_{ср}$, мкм
1	Выделенный из маточника	240	30
2	До промывки	214	–
3	После промывки	205	150

В процессе промывок и последующей фильтрации происходит удаление частиц ПММА мелкого размера, в то же время наблюдается некоторое снижение молекулярной массы в отмытом более крупном полимере по сравнению с полимером до промывки и особенно выделенном из маточника. Возникла идея проанализировать молекулярную массу полиметилметакрилата в зависимости от размера его частиц.

Для большей точности разделения полимера на фракции по размеру полученная после полимеризации суспензия была центрифугирована. Выделены три группы частиц с размерами в интервалах 0,5–2 мкм, 5–180 мкм, 300–700 мкм, имеющие средний размер частиц 1 мкм, 100 мкм и 500 мкм соответственно (Таблица 2). Для каждой фракции определены молекулярные массы.

Таблица 2. Влияние гранулометрического состава полиметилметакрилата на его молекулярную массу.

Интервал размеров частиц, мкм	0,5–2,0	5–180	300–700
Средний размер частиц, мкм	1	100	500
Mw*, тыс. г/моль	1800	600	160
Средняя Mw, тыс. г/моль	420		

* – определена вискозиметрическим методом.

Оказалось, что молекулярная масса полимера, образованного в частицах со средними диаметрами 0,5–2,0 мкм, в 3 раза выше, чем образованного в частицах со средним диаметром 5–180 мкм, и на порядок больше, чем образованного в частицах со средним диаметром 300–700 мкм. Несмотря на малые объемные доли высокодисперсной фракции, ее влияние на среднюю молекулярную массу велико даже при содержании 1%.

Образование высокодисперсной фракции частиц, по всей видимости, может происходить как в результате полимеризации в микрокаплях мономера, так и в макро клубках диспергатора по механизму эмульсионной полимеризации.

Нами было изучено влияние природы диспергатора на средний размер частиц полиметилметакрилата и его молекулярную массу. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние химического строения диспергатора на свойства суспензионного полиметилметакрилата. С_{ПЛ} = 0,7 масс.%, С_{ЛМК} = 0,08 масс.%, С_{БМК} = 0,17 масс.%.

№ п/п	Наименование диспергатора	M _w , тыс. г/моль	Массовая доля нелетучих веществ в маточнике, %	Средний размер частиц, мкм
1	Сополимер АМПСК-ММА	118	1,5	233
2	Сополимер МКМ	112	1,6	372
3	Реагент ВПРГ	98	0,6	560–670
4	полиАМПСК	91	0,3	600–730

Видно, что в зависимости от используемого диспергатора молекулярная масса полиметилметакрилата изменяется. ПММА с наибольшей молекулярной массой полимера был получен в присутствии сополимеров АМПСК-ММА и МКМ.

На рисунке 3 и в таблице 4 представлены коллоидно-химические свойства полимерных ПАВ.

Видно, что высокую поверхностную активность на границе водный раствор ПАВ/толуол проявляет сополимер АМПСК-ММА.

Площади, занимаемые молекулами всех исследуемых полимерных ПАВ на границе раздела фаз, невысоки и близки по своим значениям. Наибольшая толщина адсорбционных слоев на границе водный раствор полимерного ПАВ/толуол характерна для сополимера АМПСК-ММА.

Обращает на себя внимание, что повышение гидрофобности макромолекулы полимерного ПАВ, например, сополимера АМПСК за счет введения звеньев MMA, способствует увеличению его поверхностной активности и толщины адсорбционных слоев, что должно способствовать увеличению стабильности полимеризу-

ющейся системы и получению более однородного по размерам полимера. Вместе с тем, с ростом гидрофобности макромолекулы ПАВ повышается и ее способность коллоидно растворять мономер, что способствует росту высокодисперсных частиц. Так, из представленных зависимостей можно заметить, что коллоидная растворимость MMA при переходе от полиАМПСК к сополимеру АМПСК-ММА увеличивается в ~ 2 раза и сопровождается повышением молекулярной массы ПММА с 91 до 118 тыс. г/моль.

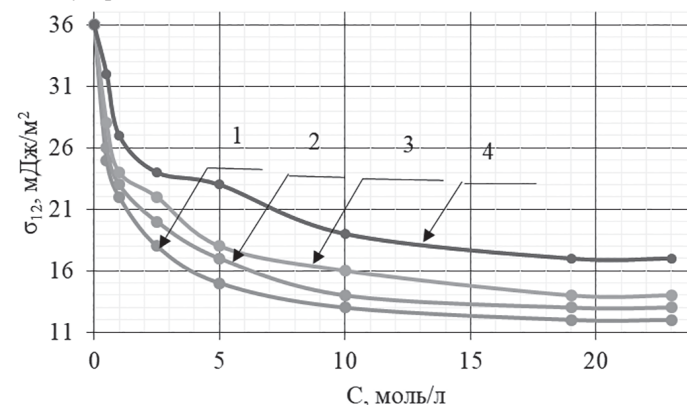


Рис. 3. Межфазное натяжение на границе водный раствор полимерный ПАВ/толуол (1 – сополимер АМПСК-ММА; 2 – МКМ, 3 – полиАМПСК, 4 – реагент ВПРГ).

Таким образом, показано, что значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата оказывает наличие в нем высокодисперсной фракции. Для снижения ее содержания необходимо использовать полимерные ПАВ, уменьшающие долю частиц, образующихся при протекании эмульсионной полимеризации по механизму гомогенной нуклеации.

Литература

1. Основы технологии переработки пластмасс [Текст]/под. ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – М.: Химия, 2004. – 598 с.
2. Лисовцев В.В. Радикальная (со)полимеризация 2-акриамидо-2-метилпропансульфокислоты в растворителях и вязкостные свойства растворов полученных (со)полимеров: Дисс. ... канд. хим. наук. г. Дзержинск Горьковской обл. 1989 г. 175 с.
3. Буканов, Е.Ф. Практикум по коллоидной химии. Поверхностные явления и адсорбцией [Текст]/ Е.Ф. Буканов., Г.А. Григорьев, Дулина О.А.; под редакцией Тютюрюкова И.А. – М.:ИПЦ МГТХТ, 1999.
4. Буканов, Е.Ф. Практикум по коллоидной химии. Поверхностные явления и адсорбция [Текст]/Е.Ф. Буканов, Г.А. Григорьев, О.А. Дулина; под ред. Тютюрюкова И.А. – М.:ИПЦ МГТХТ, 1999.
5. Зайцев, Ю.С. Изучение процесса сополимеризации винильных мономеров, инициируемого различными перекисными соединениями [Текст]/Ю.С. Зайцев, В.Д. Енальев, А.И. Юрженко // Высокомолекулярные соединения.– 1970. – № 11. – С. 2500–2507.
6. Vivaldo-Lima, E. An Updated Review on Suspension Polymerization/E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A.E. Hamielec//Ind. Eng. Chem. Res. - 1997. - 36. - P. 939–965.
7. Ballard, N. Nitroxide Mediate suspension polymerization of metacrylic monomers/Nicholas Ballard, Miren Agneirre [et al] // Chem. Eng. J. – 2017. – v. 316. – P. 665–662.

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства полимерных ПАВ различного химического состава.

№ п/п	Наименование диспергатора	Межфазное натяжение на границе вода/толуол, мН/м (T = 24°C)	Площадь, занимаемая молекулой σ ₀ , Å ²	Толщина слоя, δ _{нм}	Критическая концентрация мицеллообразования, моль/м ³	Коллоидная растворимость MMA в 1%-ном водном растворе полимерного ПАВ, % (об.)
1	Сополимер АМПСК-ММА	11,5	16,4	22,0	1,1	1,7
2	Сополимер МКМ	11,7	17,3	20,0	1,7	1,8
3	Реагент ВПРГ	17,0	21	18,0	2,4	1,1
4	полиАМПСК	14,4	18,5	19,7	1,2	1,0

Способ очистки N-циклогексилмалеимида – сомономера для теплостойких метакриловых сополимеров оптического назначения

The method of purification of N-cyclohexyl maleimide – comonomer for heat-resistant optical methacrylic copolymers

Н.Ю. ЛАДИЛОВА¹, А.В. ЖИВОДЕРОВ¹, И.Ю. МАКАРОВА¹,

М.Н. ЛЁШИНА¹, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}

N.YU. LADILOVA¹, A.V. ZHIVODEROV¹, I.YU. MAKAROVA¹,

M.N. LESHINA¹, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JS V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant,
Russia, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

ladilova@nicp.ru

Проведена сравнительная оценка способов очистки N-циклогексилмалеимида. Показано, что комбинированная схема очистки, включающая перегонку с водяным паром и последовательную перекристаллизацию в органических растворителях различной полярности, позволяет получать N-циклогексилмалеимид с содержанием основного вещества не менее 99,5 мас. % и с выходом 70–80 мас. %. Очищенный по предлагаемой схеме мономер не содержит полимеризационно-активных и окрашивающих примесей, что позволяет получать на его основе оптически прозрачные метакриловые сополимеры с повышенной теплостойкостью.

Ключевые слова: N-циклогексилмалеимид, очистка, перегонка с паром, перекристаллизация

Experimental evaluation of various methods for the synthesis of purified N-cyclohexylmaleimide was carried out. It was shown that the monomer obtained by the combined purification scheme, including steam distillation and sequential recrystallization in organic solvents of different polarities, allows to obtain N-cyclohexylmaleimide with the content of the main substance of at least 99.5 wt.% and with a yield of 70–80 wt.%.

The monomer synthesized according to the proposed scheme does not contain polymerization-active and coloring impurities. It makes it possible to obtain unpainted methacrylic copolymers on its base with high heat resistance.

Keywords: N-cyclohexylmaleimide, purification, steam distillation, recrystallization, thermostable polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-26-29

Введение

Одним из основных способов повышения теплостойкости метакриловых полимеров является увеличение жесткости макромолекулярных цепей. Рост жесткости макромолекул, как правило, достигается за счет усиления внутри- и межмолекулярного взаимодействия между отдельными участками молекулы или группами атомов, а также образования химических связей между цепями макромолекул [1–4], для чего в состав (со)полимера вводят либо мономер, содержащие полярные группы, либо мономеры с объемными циклическими фрагментами, ограничивающими подвижность боковых групп в макромолекуле, либо различные сшивающие и другие полифункциональные мономеры.

Известно, что в качестве одного из мономеров, повышающих теплостойкость (мет)акриловых сополимеров, предлагается использовать N-циклогексилмалеимид (ЦГМИ) [4]. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию степени чистоты мономера на характеристики получаемых сополимеров, например, на цветность или светопропускание, что особенно важно при синтезе теплостойких полимерных материалов оптического назначения, например, полиметилметакрилата. В связи с этим представляло интерес изучить влияние чистоты ЦГМИ на комплекс температурных и оптических параметров его сополимеров с метилметакрилатом (ММА).

Для проведения исследования свойств сополимеров синтезирован ЦГМИ методом конденсации малеинового ангидрида с циклогексиламином. Реакция протекает через образование промежуточного продукта N-циклогексилмоноамида малеиновой кислоты с последующей циклизацией в ЦГМИ [5–9] (схема 1).

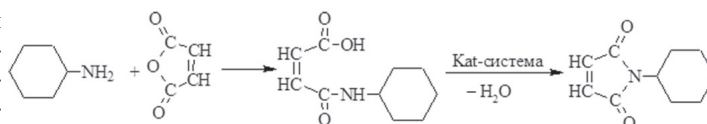


Схема 1. Реакция конденсации циклогексиламина с малеиновым ангидридом.

После синтеза ЦГМИ по выше представленному способу из реакционной массы выделялся сырец светло-кремового цвета, типичная хроматограмма которого представлена на рис.1.

Как видно из рисунка 1, доля ЦГМИ в сырце составляет всего 92% масс. Кроме того, присутствует значительное количество сигналов примесей. Исходя из схемы реакции, наличие в исходных и промежуточном продуктах реакционноспособных функциональных групп обуславливает возможность протекания ряда побочных процессов. Так, например, циклогексиламин в условиях синтеза ЦГМИ способен к нуклеофильному присоединению по двойной

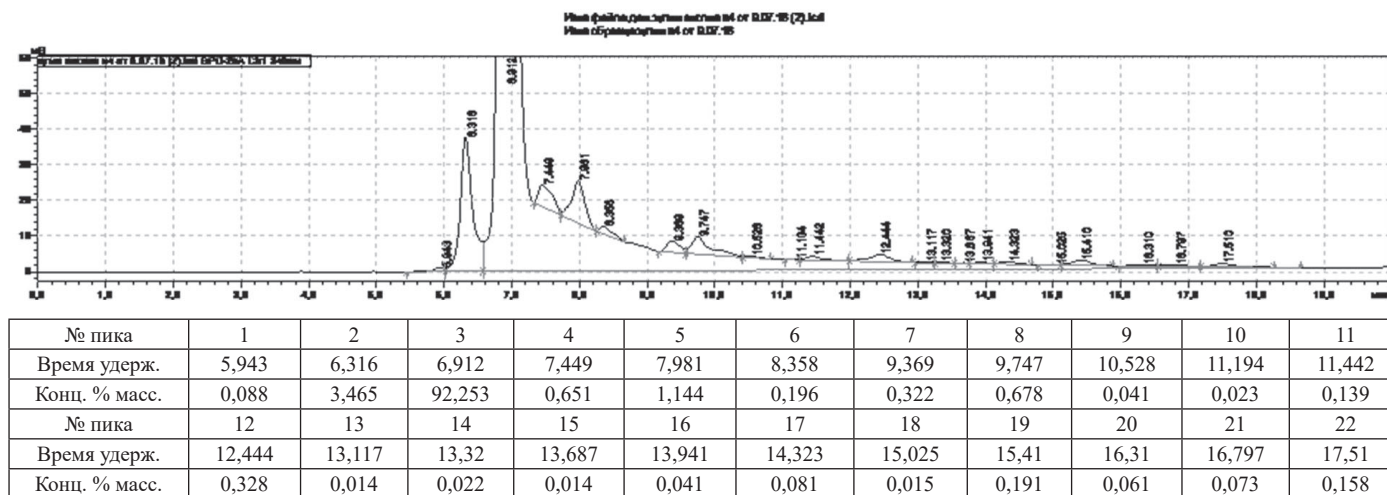


Рис. 1. Хроматограмма ЦГМИ-сырца с содержанием основного вещества 92,2% (данные ВЭЖХ).

связи малеинового ангидрида с образованием циклогексиламинопроизводного ангидрида бутандионовой кислоты [10]. Также известно, что малеиновый ангидрид способен полимеризоваться по двойной связи с образованием окрашенных олигомеров [10]. Поэтому можно предположить, что при наличии в реакционной смеси остаточных количеств моноамидопроизводных малеиновой кислоты также возможно образование целой гаммы олигомеров, в цепи которых могут присутствовать циклические ангидриды, имиды, замещенные амидные и карбоксильные группы. Наличие в цепи олигомеров таких реакционноспособных заместителей может привести к дальнейшим полимераналогичным превращениям, увеличивая количество олигомерных примесей в целевом продукте. Это может быть связано с образованием полисопряженных систем, которые могут возникать за счет реакции декарбоксилирования. Следует отметить, что приведенные выше примеры протекания возможных химических процессов, ведущих к образованию примесей при получении ЦГМИ, не являются исчерпывающим перечнем всех возможных превращений.

Исходя из выше перечисленного, поиск метода очистки ЦГМИ от примесей, влияющих на качество получаемых полимерных продуктов, является актуальной задачей. Решению этой проблемы и посвящена данная статья.

Экспериментальная часть

Синтез ЦГМИ. Синтез проводили в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка с обратным холодильником и капельной воронкой. Реакцию проводили в среде ксилола в присутствии фосфорной кислоты и триэтиламина при мольном соотношении исходных реагентов циклогексиламина и малеинового ангидрида 1:1,1. Температуру в реакторе поднимали до 140°C и продолжали синтез до полного прекращения выделения воды (4–5 ч). По окончании реакции реакционную смесь охлаждали до 30–40°C и промывали 5%-ным водным раствором соды до pH = 8. Отделяли органический слой с последующей отгонкой растворителя при температуре 50–70°C и остаточном давлении 10–20 мм.рт.ст. Полученный после отгонки растворителя сырец-ЦГМИ отправляли на стадию очистки.

Очистка ЦГМИ. Очистку мономера осуществляли путем последовательного проведения операций: перегонка с паром и перекристаллизация в полярном и неполярном растворителях.

Для сравнения сырец-ЦГМИ также очищали индивидуально по каждому из перечисленных ниже методов.

Вакуумная возгонка. Возгонку ЦГМИ проводили при температуре 150–170°C и остаточном давлении 1–2 мм.рт.ст. до тех пор, пока из куба не был удален весь жидкий субстрат. Выход ЦГМИ – 20–30% масс.

Перегонка с паром. Перегонку ЦГМИ с водяным паром проводили при атмосферном давлении и температуре в термостате 100–120°C до тех пор, пока стекающий дистиллят не станет прозрачным. Расход пара на 1 г отогнанного ЦГМИ составляет 60–70 г. Влажный ЦГМИ сушили под вакуумом (1–10 мм.рт.ст.) при температуре 50–55°C в течение 2–3 ч. до постоянного веса. Выход ЦГМИ – не менее 80% масс.

Перекристаллизация из метанола. Выделенный после перегонки с водяным паром ЦГМИ растворяли в метаноле при 50°C с образованием 20%-ого раствора. После полного растворения продукта в метаноле раствор отфильтровывали и кристаллизовали при температуре не выше 0°C. Выделенные фильтрацией кристаллы ЦГМИ направляли на следующую стадию.

Перекристаллизация из гексана (гептана). Перекристаллизацию 25–30%-ого раствора ЦГМИ в гексане (гептане) проводили при температуре 60–65°C до полного растворения продукта. Полученный раствор отфильтровывали и кристаллизовали при температуре не выше 0°C. Очищенный ЦГМИ сушили под вакуумом (1–10 мм.рт.ст.) при температуре 50–55°C до постоянного веса.

Анализ ЦГМИ. Содержание основного вещества и примесей определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ВЭЖХ проводили на приборе Shimadzu, спектрофотометр SPD-20A, УФ-детектор 240 нм, колонка Luna 5µmC18(2)100Å, инжектор 20 µL, температура 25°C, элюент ацетонитрил, скорость элюента 0,5 мл/мин.

Полученные образцы ЦГМИ оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на системе мономеров MMA-ЦГМИ в соотношении 8:2 при сополимеризации в ячейке прибора ДСК с последующим определением температуры стеклования. Использовали ДСК теплового потока марки DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Результаты измерений обрабатывали программой расчетов Proteus Analysis. Сополимеризацию смеси мономеров проводили в изотермическом режиме при 45°C в присутствии 0,45% масс. инициатора Perkadox-16, после чего в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 К/мин до 180°C определяли температуру стеклования полученного сополимера.

Результаты и обсуждения

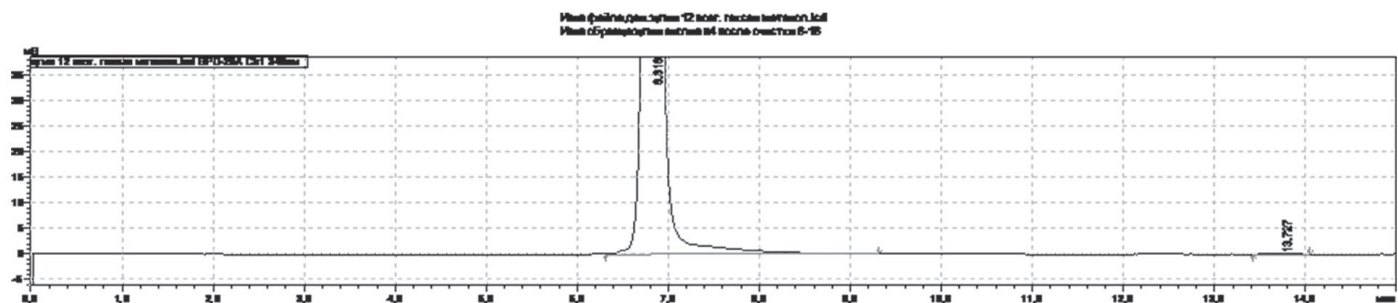
Предварительные эксперименты по очистке загрязненного ЦГМИ с помощью вакуумной возгонки показали, что при таком способе высокотемпературной очистки мономера наблюдается образование значительных количеств невозгоняемых полимерных продуктов (до 20% масс. загруженного ЦГМИ-сырца), что заметно снижает выход ЦГМИ. Кроме того, очистка ЦГМИ-сырца возгонкой не обеспечивает отделение от мономера примесей, приводящих к последующей окраске полимера (табл. 1, 2).

В процессе поиска эффективного способа очистки ЦГМИ-сырца перекристаллизацией в различных растворителях было установлено, что данный способ очистки продукта позволяет получать мономер с чистотой не более 98,7% масс. Данные по количеству примесей и содержанию основного вещества (по данным ВЭЖХ) в очищенных образцах ЦГМИ разными растворителями приведены в табл. 1.

Из представленных результатов следует, что наиболее полное удаление примесей достигается путем двукратной перекристаллизации загрязненного сырца в метаноле и гексане. Такой способ очистки позволяет резко снизить количество примесей в выделенном продукте с 20 до 3. Кроме того, эффективность очистки прослеживается по данным термических исследований сополимера MMA-ЦГМИ. Из данных таблицы 2 видно, что многократная

Таблица 1. Данные ВЭЖХ образцов ЦГМИ, очищенных разными методами.

Пик №	Сырце-ЦГМИ		Вакуумная возгонка		Перекристаллизация из гептана		Перекристаллизация из метанола		Перекристаллизация из гептана и дважды из метанола		Перегонка с водяным паром		Примесь после отгонки ЦГМИ с паром	
	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %
1	5,943	0,088	6,112	0,007	6,372	1,43	5,946	0,024	6,506	0,89	6,119	0,256	6,137	2,334
2	6,316	3,465	6,529	0,059	6,616	1,413	6,344	0,168	6,884	98,731	6,255	0,136	6,770	1,860
3	6,912	92,253	6,922	99,26	6,965	94,777	6,532	0,081	7,92	0,276	6,455	0,046	7,051	4,106
4	7,449	0,651	8,721	0,051	7,493	0,333	6,939	98,332	9,916	0,104	6,848	97,737	7,644	5,882
5	7,981	1,144	10,25	0,189	8,04	0,483	8,054	0,309		100	7,349	0,411	7,927	38,319
6	8,358	0,196	12,967	0,006	8,392	0,063	8,342	0,017			9,47	0,155	8,348	2,682
7	9,369	0,322	13,576	0,007	9,409	0,176	8,755	0,028			9,864	0,102	8,632	11,560
8	9,747	0,678	14,395	0,015	9,775	0,391	9,374	0,169			10,419	0,017	9,062	4,854
9	10,528	0,041	15,469	0,312	11,255	0,023	9,766	0,075			10,625	0,06	9,739	13,248
10	11,194	0,023	17,504	0,062	11,533	0,085	10,135	0,101			11,316	0,016	10,114	1,291
11	11,442	0,139	18,513	0,032	12,536	0,293	11,5	0,144			11,607	0,046	10,364	3,159
12	12,444	0,328		100	13,438	0,019	12,242	0,03			12,698	0,026	10,696	5,521
13	13,117	0,014			13,767	0,01	12,502	0,19			13,05	0,013	11,234	1,416
14	13,32	0,022			14,033	0,026	13,362	0,018			13,325	0,014	11,504	1,503
15	13,687	0,014			14,425	0,152	13,739	0,021			13,806	0,484	11,858	0,381
16	13,941	0,041			15,117	0,014	14,017	0,048			14,785	0,481	12,477	0,204
17	14,323	0,081			15,548	0,106	14,424	0,025				100	13,180	0,593
18	15,025	0,015			16,445	0,052	15,002	0,01					15,042	0,191
19	15,41	0,191			16,872	0,052	16,416	0,043					15,997	0,107
20	16,31	0,061			17,672	0,078	16,881	0,062					16,406	0,110
21	16,797	0,073			18,033	0,025	17,633	0,077					17,656	0,340
22	17,51	0,158				100	17,983	0,011					17,964	0,291
23		100					18,498	0,02					18,801	0,038
								100						100



Время удерж.	6,818	13,727
Конц. % масс.	99,891	0,109

Рис. 2. Хроматограмма ЦГМИ с содержанием основного вещества 99,9 %, очищенного перегонкой с водяным паром, перекристаллизацией из метанола и гексана (данные ВЭЖХ).

очистка перекристаллизацией ЦГМИ позволяет увеличить температуру стеклования сополимера на 5°C. Однако важно отметить, что такой подход не позволил синтезировать неокрашенный сополимер, поэтому для удаления примесей, влияющих на цветность, была введена дополнительная стадия очистки ЦГМИ перегонкой с водяным паром. Данные ВЭЖХ очищенного образца после его перегонки с паром представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что перегонка ЦГМИ сырца с водяным паром позволяет достичь меньшей степени чистоты мономера по сравнению с перекристаллизацией (как по содержанию основного вещества, так и по количеству сигналов побочных продуктов), однако применение данного образца мономера позволяет получать неокрашенный сополимер ММА-ЦГМИ (табл. 2). При сопоставлении приведенных в таблице 1 данных хроматограмм очищенных разными способами образцов ЦГМИ видно, что на окраску сополимера, скорее всего, влияют примеси с временами выхода на хроматограмме 6,4–6,5 и 7,9–8,0 мин. Очистка ЦГМИ перегонкой

с паром способствует резкому уменьшению концентрации данных примесей. Примеси, лежащие в области времени выхода от 6,01 до 12 минут, можно отнести к нелетучим олигомерным продуктам малеинового ангидрида и его различных производных. Идентификация и выделение этих продуктов затруднительны из-за сложного характера их строения.

Из вышеперечисленных данных следует, что для полного удаления примесей из сырца-ЦГМИ целесообразно применять комплексную очистку, включающую в себя перегонку с паром с последующей перекристаллизацией из растворителей разной полярности. Типичная хроматограмма ЦГМИ и характеристики сополимера ММА-ЦГМИ после комплексной очистки представлены на рисунке 2 и в таблице 2 соответственно.

Таким образом, подобранная комплексная очистка мономера обеспечивает гарантированное полное удаление из мономера примесей, микроколичества которых существенно снижают теплостойкость и ухудшают оптические параметры сополимера

ММА-ЦГМИ. Трехстадийная очистка ЦГМИ позволяет выделять продукт со степенью чистоты не менее 99,5% масс.

Таблица 2. Влияние степени чистоты ЦГМИ на теплостойкость и цветность сополимера ММА-ЦГМИ = 8:2.

№	Способ очистки	Содержание ЦГМИ, % масс.	Свойства сополимера	
			T стеклования, °C	Цветность
1	ЦГМИ - сырец	92,2	158	желтое
2	Вакуумная возгонка	99,3	163	светло-желтое
3	Перекристаллизация из метанола	98,3	159	светло-желтое
4	Перекристаллизация из гексана	94,7	159	светло-желтое
5	Перекристаллизация из гексана и метанола	97,1	159	светло-желтое
6	Перекристаллизация из гексана и дважды из метанола	98,7	165	светло-желтое
7	Перегонка с паром	96,8	159	прозрачное
8	Перегонка с паром + перекристаллизация по п.6	99,8	165	прозрачное

Выводы

Предложен способ очистки ЦГМИ, позволяющий получать мономер с содержанием основного вещества не менее 99,5% масс. Комбинированный способ очистки включает в себя перегонку с водяным паром и последовательную перекристаллизацию ЦГМИ-сырца в метаноле и гексане.

Показано, что использование очищенного предложенным способом ЦГМИ позволяет получать неокрашенные метакриловые сополимеры с повышенной теплостойкостью.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы/ Михайлин Ю.А. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
2. Михайлин Ю.А. Малеимидные связующие (обзор). Пласт. массы. 1992. №5. С. 56–64.
3. Pat. US 4622377 (A) (publ.1986)/ Plastic transparency and method for making it.
4. Pat. JP 60141708 (A) (publ.1985). Heat-resistant methacrylic resin and manufacture thereof.
5. Pat.AT 284642 (B) AT (publ.1970). Method for preparing N-substituted maleimides.
6. Pat. USA 8063161 B2 (publ. 2011). Low temperature curing acrylate and maleimide based formulations and methods for use thereof.
7. Pat.USA 4937356 (publ. 1991). N-(3-ethynylphenyl)maleimide.
8. Pat. USA 8283477 B2 (publ. 2012). Method for preparing N-substituted maleimides.
9. Pat. USA 6630595 B2 (publ. 2003). Method for producing maleimides.
10. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида/ Рзаев З.М. Баку: ЭЛМ, 1984. 160 с.

Практическое решение оценки качества сложных эфиров (мет)акриловой кислоты и винилацетата методом газожидкостной хроматографии

Practical solution for assessing the quality of esters of (meth)acrylic acid and vinyl acetate by gas-liquid chromatography

А.А. МАЛЫШЕВА, В.Н. КУРСКАЯ, С.В. БАЛАШОВ, О.В. КОБЫЗЕВА

A.A. MALYSHEVA, V.N. KURSKAYA, S.V. BALASHOV, O.V. KOBYSHEVA

АО «НИИ полимеров», Нижегородская обл. г. Дзержинск, Россия
V.A.Kargin Polymer Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

balsv@inbox.ru

Показано, что применение газожидкостной хроматографии для оценки качества (мет)акриловых мономеров и винилацетата методом внутренней нормализации обеспечивает определение основного вещества и примесей, указанных в нормативной документации, с качеством не хуже рекомендованного метода с внутренним стандартом.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, мономеры, примеси

It is shown that application of gas-liquid chromatography to assess the quality of (meth) acrylic monomers and vinyl acetate by the method of internal normalization provides determination of the main substance and impurities specified in specification with a quality not worse than the method recommended by internal standard.

Keywords: gas-liquid chromatography, monomers, impurities

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-30-35

Оценку качества мономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}'$, где $\text{R} = (-\text{H}), (-\text{CH}_3)$, R' – фрагменты спирта или гликоля, а также винилацетата (ВА), проводят по нормативной документации (НД): ГОСТ и ТУ, разработанной еще в 1970–90 годах. Эта документация устарела как в части методик испытаний, так и в части используемых приборов (газовых хроматографов), уже снятых с производства.

Количественное определение примесей в мономерах методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) по НД проводится для каждого идентифицированного компонента методом внутреннего стандарта [1, 2]. Такой подход требует наличия соответствующих веществ марок «х.ч.», «ч.д.а.», «для хроматографии» или стандартных образцов, которые часто труднодоступны.

Вместо морально устаревшего и физически изношенного аналитического оборудования в настоящее время используется аналитическое оборудование нового поколения – газожидкостные хроматографы, хроматомасс-спектрометры, капиллярные колонки, автоматический расчет аналитического сигнала (площадей пиков). Это позволяет использовать современные методические приемы для проведения анализов оценки качества продукции.

Нами были разработаны методики быстрого анализа мономеров с применением ГЖХ с детектором ионизации в пламени на капиллярной колонке методом внутренней нормализации (простая нормализация, нормализация по площадям).

Метод внутренней нормализации основан на определении соотношения между концентрациями компонентов анализируемой смеси путем приведения к 100% суммы площадей всех пиков хроматограммы, т.е. коэффициент чувствительности всех компонентов принимается равным единице [3, с.13, 4. с.31].

Этот метод расчета площадей хроматографических пиков обеспечивается программами всех современных хроматографов.

Анализировали такие мономеры, как метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА), винилацетат, монометакрилат этиленгликоля (МЭГ), а также, как пример, монометакрилат пропиленгликоля (МПГ), изоборнилакрилат (ИБрА), на которые НД отсутствует.

Из практики известно, что коэффициент чувствительности для каждого компонента, рассчитанный по методу внутреннего стандарта, может колебаться, в зависимости от природы определяемого вещества и стандарта, от 0,5 до 3 ед.

Так как содержание примесей в исследуемых мономерах имеет диапазон от десятитысячных до десятых долей процента, то введение коэффициента чувствительности, рассчитанного по методу внутреннего стандарта, не вносит существенной погрешности в определение концентрации примесей и, в конечном результате, в определение концентрации основного вещества (таблицы 1–6). Кроме того, в НД часто количество каждой примеси не нормируется, а нормируется их суммарное содержание после количественного определения.

Следует отметить, что при использовании капиллярных колонок на хроматограммах наблюдается большее количество пиков по сравнению с насадочными колонками и приборами предыдущих поколений [5, с. 34–35].

При выявлении негативного влияния какой-либо из примесей на качество продукции количество их, при необходимости, можно отслеживать любым методом, применяемым в ГЖХ.

Идентификацию соединений, входящих в состав мономеров, проводили методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС). В таблицах указаны не все идентифицированные примеси, а только те, которые повторялись в большинстве проанализированных партий мономеров. На хроматограммах (рисунки 1–8) также указаны не все компоненты, т.к. отнесение пиков затруднено из-за отсутствия образцов для сравнения.

Экспериментальная часть

Идентификацию соединений, входящих в состав мономеров, проводили на хроматомасс-спектрометре Trace DSQ фирмы Termo Finnigan, США (капиллярная колонка TR-35MS, 30 м с силульфенильной фазой – сополимер 35% дифенилсилоксана и 65% диметилсилоксана; с температурным программированием); программное обеспечение Xcalibur v. 1.4.1, библиотеки масс-спектров NIST14 и WILEY14 2014 г.

Количественное определение массовой доли основного вещества и органических примесей в мономерах методом внутренней нормализации проводили на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» ф. «Химаналитсервис» (капиллярная колонка VertiBond™-1 60 м × 0,32 мм × 0,5 мкм с полидиметилсилоксановой фазой; программное обеспечение Chromos v. 2.16.2 rev.963, детектор ПИД). Для каждого мономера были подобраны свои условия хроматографирования.

Колонка длиной 60 м выбрана не случайно: на ней можно получить максимально возможное количество разрешенных пиков и, таким образом, иметь перед собой типичную хроматограмму мономера.

На рисунках 1–8 представлены типичные хроматограммы мономеров с программным расчетом концентраций компонентов по площадям пиков как идентифицированных, так и не идентифицированных.

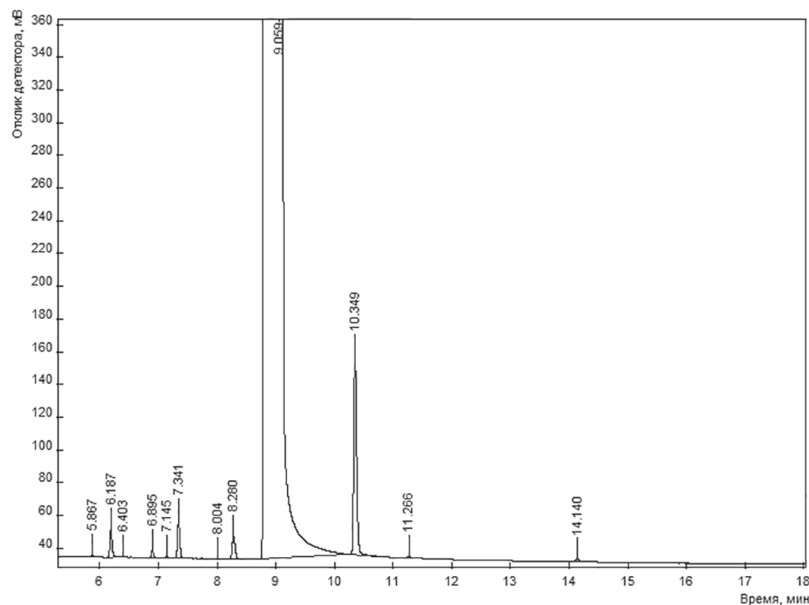


Рис. 1. Типичная хроматограмма метилметакрилата (ММА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
5,867	0,00025	метанол
6,187	0,00510	ацетон
6,403	0,00017	метилацетат
6,509	0,00002	диацетил
6,895	0,00131	метакрилонитрил
7,145	0,00037	метилакрилат
7,341	0,00695	метилпропионат
8,004	0,00007	
8,280	0,00549	метилизобутират
9,059	99,93074	метилметакрилат
10,349	0,04826	метиловый эфир а
11,266	0,00047	
14,140	0,00083	

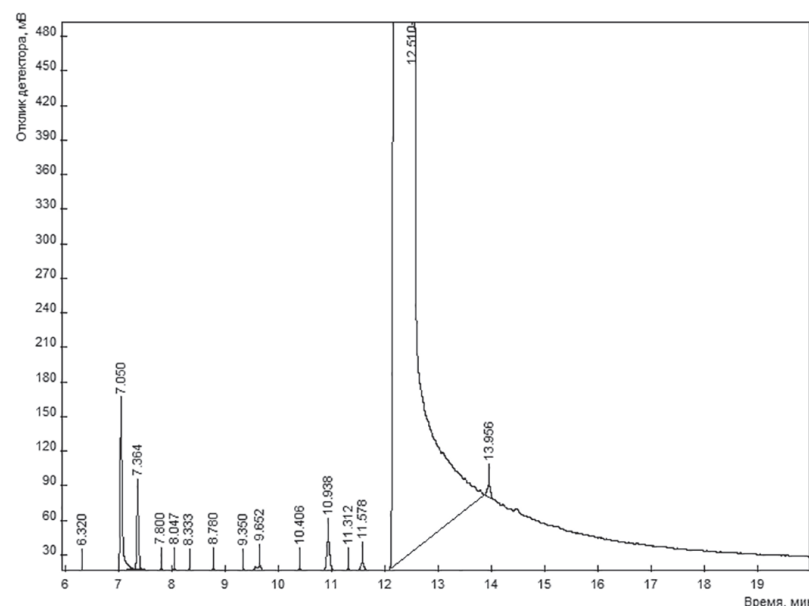


Рис. 2. Типичная хроматограмма бутилметакрилата (БМА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,320	0,00016	
6,475	0,00007	ацетон
6,737	0,00008	
6,829	0,00023	этилацетат
7,050	0,08073	бутанол
7,364	0,03087	метилметакрилат
7,800	0,00050	
8,047	0,00078	метакриловая кислота
8,234	0,00016	
8,333	0,00032	бутилацетат
8,780	0,00102	
9,350	0,00028	
9,582	0,00177	
9,652	0,00326	дибутиловый эфир
10,406	0,00091	
10,938	0,02279	
11,312	0,00100	бутилизобутират
11,578	0,00610	
12,510	99,83984	бутилметакрилат
13,956	0,00914	бутил-α-оксизобутират

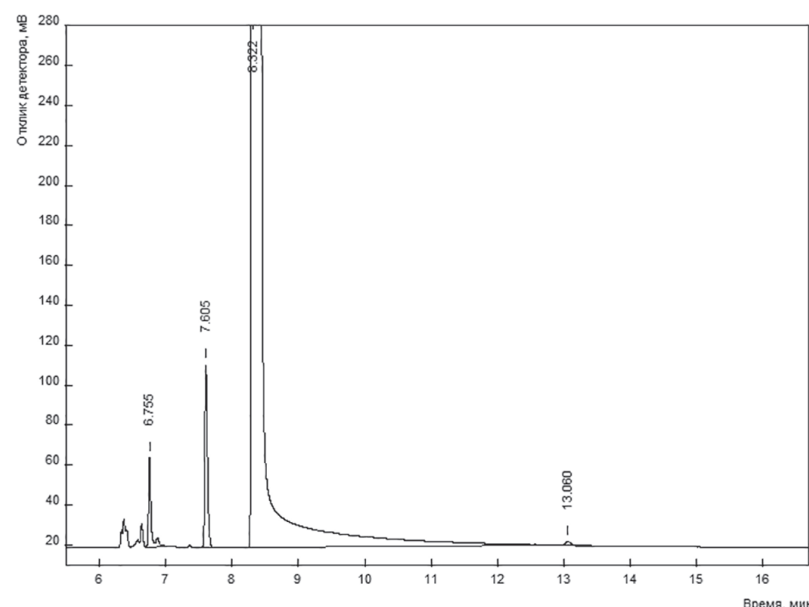
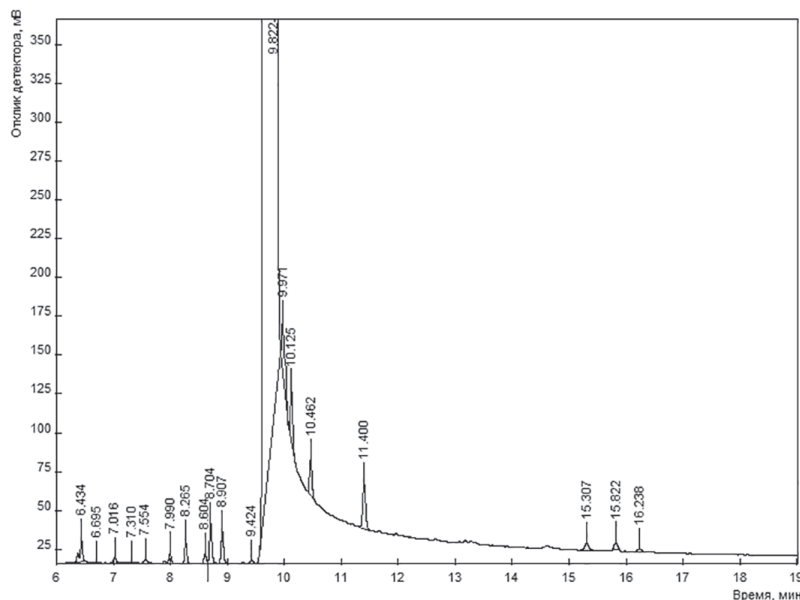


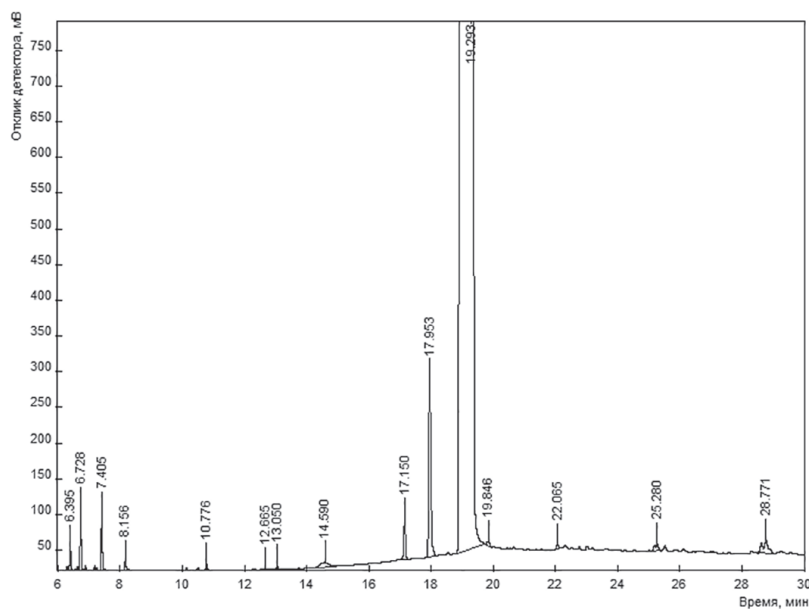
Рис. 3. Типичная хроматограмма винилацетата (ВА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
1,604	0,000041	
6,369	0,009	
6,637	0,008	
6,755	0,029	уксусный альдегид
6,875	0,0027	
6,955	0,0006	
7,360	0,0008	
7,605	0,059	ацетон + метилацетат
7,817	0,00013	
8,322	99,890	винилацетат
13,060	0,00123	кетоновый альдегид
29,752	0,00004	



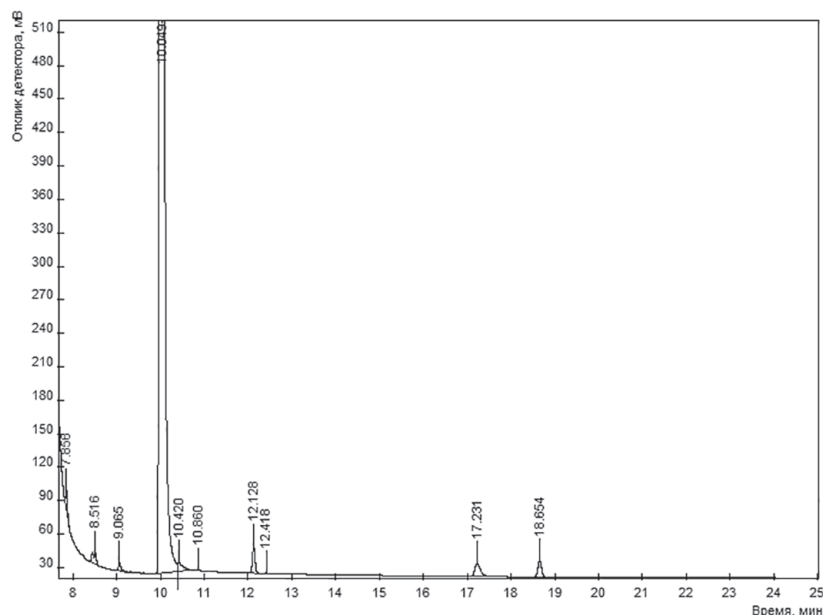
Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,371	0,00283	
6,434	0,00692	ацетон
6,695	0,00038	
7,016	0,00209	бутанол
7,310	0,00027	
7,554	0,00216	
7,892	0,00111	
7,990	0,00379	
8,265	0,00782	бутилацетат
8,604	0,00381	
8,704	0,01501	
8,907	0,01251	
9,424	0,00138	
9,822	99,84831	бутилакрилат
9,971	0,02771	
10,125	0,01875	
10,462	0,01412	
11,400	0,02081	бутилизобутират
15,307	0,00456	бутил-2-гидроксиизобутират
15,822	0,00414	
16,238	0,00152	

Рис. 4. Типичная хроматограмма бутилакрилата.



Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,295	0,00122	
6,395	0,01034	
6,630	0,00117	метилакрилат
6,728	0,02506	
6,883	0,00189	
7,177	0,00172	
7,247	0,00099	
7,405	0,02589	метилметакрилат
8,156	0,00540	диацетоновый спирт
10,133	0,00101	
10,505	0,00093	
10,776	0,00285	
12,665	0,00062	бутилметакрилат
13,050	0,00183	
14,590	0,01683	2-этилгексильный спирт
17,150	0,02627	2-этилгексилацетат
17,953	0,14816	1-пропилпентилакрилат
19,293	99,67816	2-этилгексилакрилат
19,846	0,00482	
22,065	0,00343	2-этилгексилбутират
25,280	0,00952	
28,771	0,02852	

Рис. 5. Типичная хроматограмма 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА).



Время, мин	Концентрация, %	Компонент
7,856	0,10398	этиленгликоль
8,448	0,06718	
8,516	0,07449	моноуксусный эфир этиленгликоля
9,065	0,06714	
10,049	98,86200	монометакрилат этиленгликоля
10,420	0,14083	
10,860	0,00939	
12,128	0,22762	диметакрилат этиленгликоля
12,418	0,00454	
17,231	0,24210	монометакрилат диэтиленгликоля
18,654	0,20072	диметакрилат диэтиленгликоля

Рис. 6. Типичная хроматограмма монометакрилата этиленгликоля (МЭГ).

Состав идентифицированных примесей зависит от качества применяемого исходного сырья для получения мономеров и технологии их получения, в частности, очистки. Особое внимание следует обращать на примеси, не характерные для данного мономера,

которые могут быть обусловлены разными причинами, например, загрязнениями на пути от сырья к потребителю продукции, для чего полезен мониторинг каждой партии получаемого мономера предложенным методом.

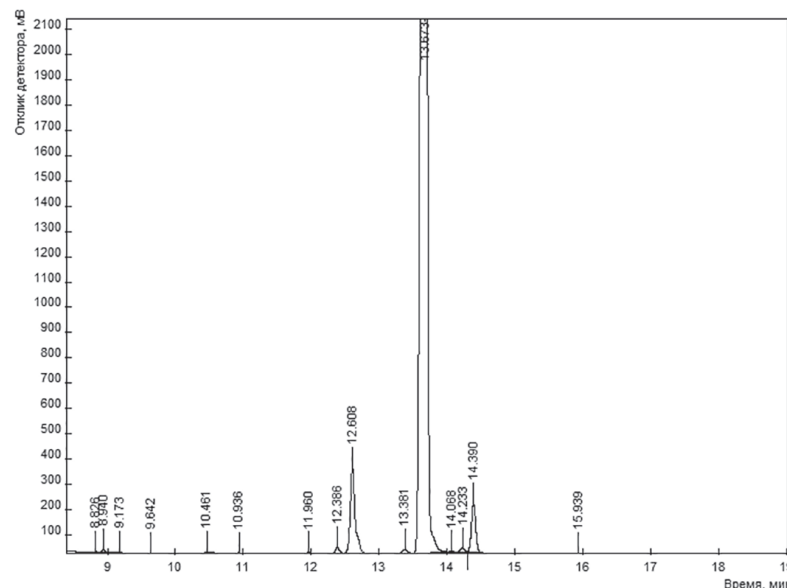


Рис. 7. Типичная хроматограмма изоборнилакрилат (ИБРА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
8,826	0,01793	
8,940	0,07159	камфен
9,173	0,00911	
9,642	0,00694	
10,461	0,05144	изо-борниловый спирт
10,936	0,01380	
11,960	0,02040	
12,386	0,16275	изо-борнилацетат
12,608	3,01121	борнилакрилат
13,381	0,13743	
13,673	94,74375	изо-борнилакрилат
14,068	0,02071	
14,233	0,14890	
14,390	1,56761	изо-борнилакрилат (изо) оптический изомер
15,939	0,0032	изо-борнилметакрилат

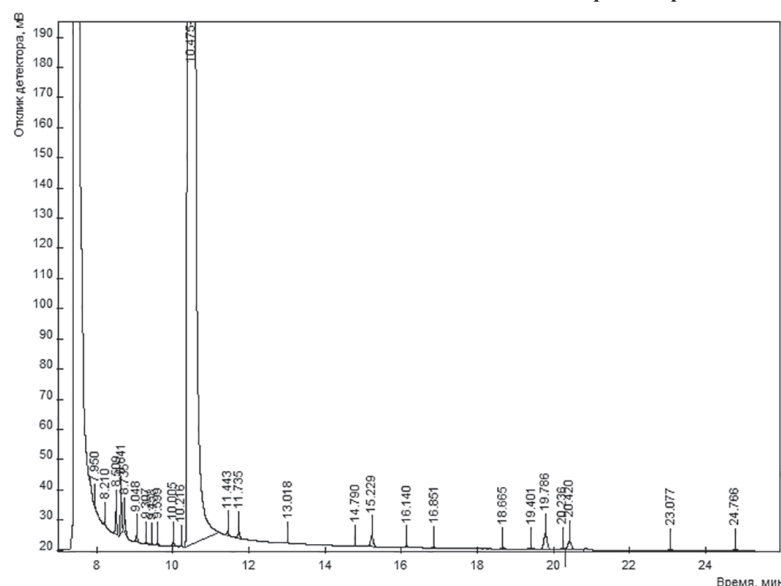


Рис. 8. Типичная хроматограмма монометакрилового эфира пропиленгликоля (МПГ).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
7,950	0,00197	1,2-пропиленгликоль
8,210	0,00374	
8,509	0,03845	
8,641	0,05426	1-ацетат-1,2-пропиленгликоля
8,735	0,02330	2-ацетат-1,2-пропиленгликоля
9,048	0,01225	
10,005	0,00590	
10,216	0,00204	
10,475	99,66900	монометакрилат пропиленгликоля (сумма изомеров 1-метакрилата-1,2-пропиленгликоля и 2-метакрилата-1,2-пропиленгликоля)
11,443	0,00728	
11,735	0,01208	
13,018	0,00259	
14,790	0,00194	
15,229	0,02867	диметакрилат пропиленгликоля
16,140	0,00263	
16,851	0,00203	
18,665	0,00537	
19,786	0,05503	монометакрилат глицерина
20,236	0,00813	
20,420	0,03250	монометакрилат дипропиленгликоля
23,077	0,00558	

В таблицах 1–6 обобщены архивные данные по анализу мономеров, полученные за несколько лет. Представлены результаты идентификации основного вещества и примесей в мономерах, результат количественного определения методом внутренней норма-

лизации по площадям с помощью ГЖХ на капиллярной колонке, перечень примесей, указанных в НД на мономеры и результат их количественного определения методом внутреннего стандарта с помощью ГЖХ на капиллярной колонке.

Таблица 1. Результаты анализа метилметакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ГОСТ 20370-74	Масс. доля, %, внутренний стандарт
ММА	99,94	норма $\geq 99,8$	99,94 (по разности 100% – примеси)
метанол	0,0004	метанол	0,0006
ацетон	0,0005	ацетон	0,0002
метилацетат	0,0002	метилацетат	0,0002
диацетил	0,00004	—	—
метакрилонитрил	0,0018	—	0,0015
метилакрилат	0,00001	метилакрилат	отс.
этилметакрилат	отс.	этилмет-акрилат	отс.
метилпропионат	0,0057	—	—
метилизобутират	0,0053	метилизо-бутират	0,006
метил- α -оксизобутират	0,062	метил- α -оксизобутират	0,052
Не идентиф. примеси	0,0012	—	—
Сумма примесей	0,077	по ГОСТ $\leq 0,15$	0,061

Таблица 2. Результаты анализа бутилметакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ГОСТ 16756-71	Масс. доля, %, внутренний стандарт
бутилмет-акрилат	99,72	норма $\geq 99,2$	99,78 (по разности 100% – примеси)
ацетон	0,0009	ацетон	0,0007
этилацетат	0,0143	–	0,014
бутанол	0,063	бутанол	0,051
бутилацетат	0,014	бутилацетат	0,010
метакриловая кислота	0,0012	–	0,0016
дибутиловый эфир	0,1462	дибутиловый эфир	0,129
вторичный бутилмет-акрилат	0,0053	вторичный бутилмет-акрилат	0,004
бутил- α -оксизобутират	0,0120	бутил- α -оксизо-бутират	0,028
Не идентиф. примеси	0,0020	–	
Сумма примесей	0,26	по ГОСТ $\leq 0,70$	0,23

Таблица 3. Результаты анализа винилацетата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-11-0209955-1-88	Масс. доля, %, внутренний стандарт
винилацетат	99,89	норма $\geq 99,85-99,90$	99,92 (по разности 100 – примеси)
ацетальдегид	0,029	ацетальдегид	0,025
кротоновый альдегид	0,0012	кротоновый альдегид	Отс.
ацетон + метилацетат	0,059	ацетон	0,05
этилацетат	–	–	
ацетонитрил	0,0006	–	
		–	
уксусная кислота	0,005	уксусная кислота	0,006
метилвинилкетон		–	
Не идентиф. примеси	0,021		
Сумма примесей	0,116		0,081

Таблица 4. Результаты анализа бутилакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 2435-045-52470175-2012	Масс. доля, %, внутренний стандарт
бутилакрилат	99,86	норма $\geq 99,5$	99,94 (по разности)
бензальдегид	0,0004	бензальдегид	0,0006
н-бутанол	0,0021	бутиловый спирт	0,0030
бутилацетат	0,0078	бутилацетат	0,0095
	0,010	Нормируемая сумма примесей $\leq 0,25$	0,013
н-бутил-пропионат	0,015	бутилпропионат	0,025
ди-н-бутиловый эфир	0,012	дибутиловый эфир	0,010
изобутил-акрилат	0,014	изобутил-акрилат	0,012
бутилизо-бутират	0,0140		
бутил-2-гидроксиизобутират	0,021	–	
–		изоамилакрилат	
–		фурфурол	
Не идентиф. примеси	0,054		
Сумма примесей	0,14		0,060

Таблица 5. Результаты анализа 2-этилгексилакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-01-1232-80	Масс. доля, %, внутренний стандарт
2-этилгексил-акрилат	99,68	норма $\geq 99,0$ (метод омыления)	
2-этилгексен	0,0005		
метилакрилат	0,0012		
метилметакрилат	0,0259		
диацетоновый спирт	0,0054		
бутилметакрилат	0,0006		
2-этилгексильный спирт	0,0168	2-этилгек-сильный спирт $\leq 0,07\%$	0,018
2-этилгексилацетат	0,0263		
1-пропилпен-тилакрилат или н-октилакрилат	0,148		
2-этилгексил-бутират	0,0034		
Не идентиф. примеси	0,092		
Сумма примесей	0,32		

Таким образом, проведенные исследования показывают (таблицы 1–6), что концентрация примесей и основного вещества, определенная методами внутреннего стандарта и внутренней нормализации по площадям дают сопоставимые результаты, при этом трудозатраты на анализ методом нормализации гораздо меньше, а количество определяемых примесей намного больше.

Можно допустить, что некоторые примеси, не указанные в ранее разработанной НД могут влиять на отдельные свойства (со)полимеров. Если учет таких примесей был обусловлен меньшей чувствительностью применявшихся хроматографов, то целесообразно проведение дополнительных исследований на эту тему.

В таблицах 7–8 приведены результаты идентификации и, как пример, результаты количественного анализа ИБРА и МПГ методом внутренней нормализации по площадям. На эти мономеры НД отсутствует.

Таблица 6. Результаты анализа монометакрилата этиленгликоля (МЭГ).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-01-1240-80	Масс. доля, %, внутренний стандарт
монометакрилат этиленгликоля	98,86	≥ 96,0	
этиленгликоль	0,104	этиленгликоль	0,17
моноацетат этиленгликоля	0,074	моноацетат этиленгликоля	-
диметакрилат этиленгликоля	0,228	диметакрилат этиленгликоля	0,24
монометакрилат диэтиленгликоля	0,242		-
диметакрилат диэтиленгликоля	0,201		0,19
диметакрилат триэтиленгликоля	—		
Не идентиф. примеси	0,37		
Сумма примесей	1,14		

Таблица 7. Результаты анализа изоборнилакрилата (ИБРА).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям
Сумма изомеров акрилатов	99,32
камфен	0,071
изо-борнеол	0,514
изо-борнилацетат	0,163
борнилакрилат	3,011
изо-борнилакрилат	94,744
изо-борнилакрилат(изо) (оптический изомер)	1,568
Сумма примесей	0,68

Таблица 8. Результаты анализа монометакрилата пропиленгликоля (МПГ).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям
монометакрилат пропиленгликоля (сумма изомеров)	99,67
моноацетат пропиленгликоля (сумма изомеров)	0,08
1,2-пропиленгликоль	0,002
диметакрилат пропиленгликоля	0,03
монометакрилат глицерина	0,06
монометакрилаты дипропиленгликоля	0,03
Не идентиф. примеси	0,13
Сумма примесей	0,33

Выводы

1. Предложен быстрый метод оценки качества мономеров (мет) акрилового ряда и винилацетата с помощью газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке с использованием расчета внутренней нормализации (простая нормализация, нормализация по площадям).

2. Показано, что применение газожидкостной хроматографии для оценки качества (мет)акриловых мономеров и винилацетата методом внутренней нормализации по площадям обеспечивает определение основного вещества и примесей, указанных в нормативной документации, не хуже рекомендованного метода с внутренним стандартом.

Литература

- ГОСТ 20370-74 «Эфир метиловый метакриловой кислоты».
- ГОСТ 16756-71 «Эфир бутиловый метакриловой кислоты».
- Исакова Н.А. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. – 240 с.
- Клещева М.С. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1978. – 224 с.
- Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. 2007. – 204 с.

УФ-отверждаемые полимерные материалы для аддитивных технологий

UV-curable polymeric materials for additive technologies

А.Ф. МУРОХ, О.Н. КЛЕНОВИЧ, О.А. СИНЕОКОВА, З.С. ХАМИДУЛОВА

A.F. MUROKH, O.N. KLENOVICH, O.A. SINEOKOVA, Z.S. KHAMIDULOVA

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл.

JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk
niip@nicp.ru

Проведены исследования в области УФ-отверждаемых полимерных материалов для применения в технологиях 3D-прототипирования.

Ключевые слова: RP-технологии, УФ-отверждение, полимерные композиции

Investigations have been carried out in the field of UV-cured polymeric materials for application in 3D-prototyping technologies.

Keywords: RP-technologies, UV-curing, polymer compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-36-37

Технологии быстрого прототипирования (RP-технологии) в настоящее время развиваются ускоренными темпами [1]. Характерными особенностями RP-технологий являются их аддитивность, быстрота создания объектов, экономичность и др. Универсальность RP-технологий иллюстрируется областью их применения: от производства имплантируемых человеческих органов и тканей до построения домов и движущихся механизмов. Разработано большое число технологий создания 3D-объектов [2], которые можно классифицировать по используемым материалам (твердофазные, порошковые, жидкофазные) или по технологии 3D-печати (лазерная, струйная).

Данная статья посвящена разработкам фотоотверждаемых полимерных материалов, аналогичных используемым в технологии PolyJet, относящейся, по приведенной выше классификации, к струйной, жидкофазной. В технологии PolyJet используется несколько видов конструкционного (модельного) материала и материал поддержки (для поддержки навесных деталей).

Ранее нами был разработан алгоритм выбора оптимальных реакционноспособных олигомеров и мономеров, а также фотоинициаторов, обеспечивающих эффективное отверждение конструкционных материалов и материала поддержки при работе 3D-принтеров [3].

С целью расширения ассортимента материалов для RP-технологий изучена возможность получения окрашенных композиций и влияние окраски на активность композиции при УФ-отверждении. Для этого в модельную композицию вводили различные красители, например, колеровочные пасты, представляющие собой мелкодисперсные пигменты, диспергированные в сложносферных растворителях, а также жирорастворимые красители на основе органических и металлокомплексных соединений. При введении красителей в композицию в количестве 0,02–0,1% масс. получали интенсивно окрашенные полимеры.

Параметры УФ-отверждения окрашенных композиций изучали методом фото-ДСК на приборе DSC204 F1 Phoenix с фотоприставкой Delolux 04 (фирма NETZSCH), облучая образцы композиций массой (15±0,1) мг в течение 30 секунд дозой облучения 4,8 Дж/см². Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Сравнение свойств окрашенных композиций с композицией без красителя показывает, что работоспособность используемых нами фотоинициаторов мало зависит от цвета отверждаемых композиций, и при подборе оптимального соотношения фотоинициатор:краситель параметры УФ-отверждения практически не меняются.

Эффективность подобранных нами систем фотоинициатор:краситель подтверждают результаты физико-механических испытаний фотоотвержденных композиций. Испытания по определению прочности и модуля упругости при изгибе, ударной вязкости по

Шарпи проводили на образцах, изготовленных в виде брусков, твердость по Шору определяли на образцах в виде шайб, а прочность и модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при разрыве – на отвержденных пленках. Полимерные пленки толщиной менее 1 мм получали, заливая жидкую композицию в калиброванный зазор между листами из полиэтилентерефталата и отверждая под лампой ДРТ-400 в течение 5 минут. Брусочки и шайбы толщиной 4 мм получали во фторопластовых формах, послойно заливая и отверждая каждый слой в тех же условиях. Толщина слоя составляла 0,5–0,6 мм.

Таблица 1. Влияние красителей на свойства УФ-отверждаемых композиций.

Краситель, % масс	Цвет полимера	Энтальпия УФ-отверждения ΔH , Дж/г	Максимальное тепловыделение, Вт/г	Время достижения максимального тепловыделения, сек
без красителя	прозрачный бесцветный	-339	45,4	3,6
Колеровочные пасты				
РО 1101, 0,1%	желтый	-340	44,2	3,6
РО 1201, 0,1%	зеленый	-345	47,1	3,7
РО 1167, 0,1%	красный	-339	45,3	3,8
Органические красители				
Тиразоль черный 3, 0,1%	серый	-351	48,6	3,6
Нигрозан, 0,1%	серый	-351	44,8	4,1
ОН-120, 0,02%	синий	-339	41,2	3,9
Темно-красный Ж, 0,02%	красный	-333	40,5	4,4
Желтый, 0,02%	желтый	-337	36,8	4,7

Величины показателей, характеризующие свойства окрашенных полимеров при растяжении, изгибе и других испытаниях, отличаются от аналогичных показателей неокрашенного полимера в пределах 2–8%.

Проведенные исследования позволили разработать конструкционный материал, работоспособный на современных 3D-принтерах, со свойствами, приведенными в таблице 2.

При разработке материала поддержки важно было добиться получения композиции с параметрами УФ-отверждения, совпадающими или близкими к конструкционному материалу, и легко смывающейся водой. Эти требования обусловлены тем, что в струйных техно-

логиях, аналогичных технологии PolyJet, происходит засветка всей камеры отверждения принтера, и важно, чтобы полимеризация конструкционного материала и материала поддержки протекала с сопоставимыми временными параметрами (индукционный период полимеризации, время достижения максимального тепловыделения). Требование легкого смывания водой отвержденной композиции поддержки обусловлено тем, что после построения изделия все подпорки убираются, и наиболее легкий и простой способ – размывание их проточной водой.

Таблица 2. Свойства конструкционной фотоотверждаемой композиции Квант-301.

Наименование показателя, размерность	Метод испытаний	Свойства Квант-301
Цвет		прозрачный красный, синий, желтый, серый, зеленый
Динамическая вязкость, мПа·с	ГОСТ 25271	160–220
Прочность при растяжении, МПа	ГОСТ 14236	40–65
Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	1500–2500
Относительное удлинение, %	ГОСТ 14236	30–40
Твердость по Шору, ед. D	ГОСТ 24621	80–90
Прочность при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	50–60
Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 9550	2500–2600
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	ГОСТ 4647	23–28
Водопоглощение, %	ГОСТ 4650	0,7–1,2

Нами показано, что поверхностно-активные вещества улучшают смываемость отвержденного полимера, однако придают ему эмульгирующие свойства, что нежелательно при практическом использовании. Снижения водостойкости получаемого полимера можно достичь введением в состав композиции высокомолекулярных полиэтиленгликолей (ПЭГ). Данные, показывающие влияние ПЭГ на параметры фотоотверждения композиции поддержки, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние различных ПЭГ на свойства материала поддержки.

Наименование показателя	ПЭГ-600, % масс.		ПЭГ-400, % масс.	
	50	70	50	70
Максимальное тепловыделение, Вт/г	9,0	6,5	8,4	6,4
Время достижения максимального тепловыделения, с	8,7	4,1	8,0	4,2
Энтальпия УФ-отверждения ΔH, Дж/г	-117	-61	-106	-60
Динамическая вязкость, мПа·с	144	135	130	108

Из данных таблицы 3 следует, что повышение концентрации ПЭГ приводит к сокращению времени, необходимого для достижения максимального тепловыделения, при этом энтальпия фотополимеризации снижается, что объясняется разбавлением активной полимеризационноспособной субстанции, в качестве которой использовали моно- и диакрилаты полиэтиленгликолей. Такая зависимость характерна для полимеризации в растворе. Следует также отметить, что увеличение содержания ПЭГ в составе композиций оказывает незначительное влияние на их вязкость.

Таким образом, был создан материал поддержки Квант-302, по параметрам фотоотверждения и вязкости соответствующий конструкционному материалу Квант-301 и легко смываемый водой с отвержденного изделия. ДСК-кривые УФ-отверждения конструкционного материала и материала поддержки представлены на рисунке.

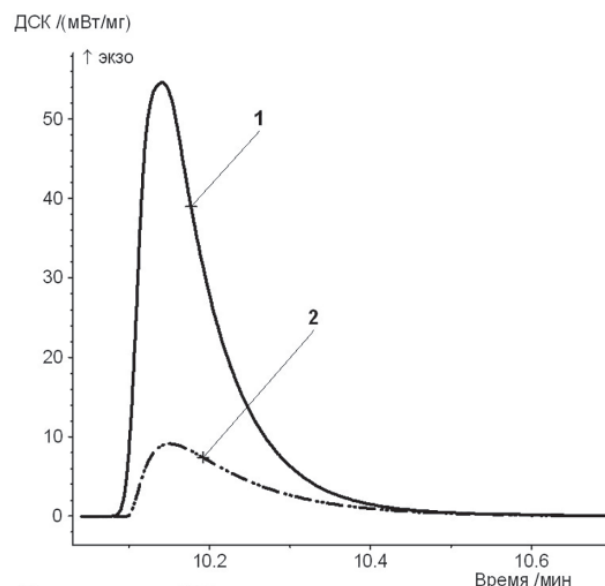


Рис. 1. ДСК-кривые УФ-отверждения конструкционного материала Квант-301 (1) и материала поддержки Квант-302 (2).

Разработанные материалы прошли испытания в реальных условиях при построении 3D-объектов. Применение разработанных материалов позволяет изготавливать послойно высокоточные модели (толщина отверждаемого слоя составляет до 28 мкм) со стенками толщиной до 0,6 мм для полых моделей и навесными деталями. Легко удаляемый материал поддержки не оставляет следов на деталях, что облегчает их очистку. Получаемые изделия могут быть использованы сразу же после изготовления.

Литература

1. URL: <http://www.spb-venchur.ru/news/23135.htm> (дата обращения: 04.06.2015).
2. Чесноков С.А. Аддитивные технологии. Фотополимеры на основе олигоэфир(мет)акрилатов // Сб. тр. XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров – 2017, Черноголовка. Т.1, с. 198–217.
3. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Рыбачук Г.В., Хамидулова З.С., Синеокова О.А., Устюжанцева Н.А., Зайтова Н.В. Разработка фотоотверждаемых композиций со специальными свойствами // Клен. Герметики. Технологии., 2015, № 6, с.13–17.

УДК 541.64: 547.39`05:544.015

Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе

Amphiphilic properties of alkoxyoligoethyleneglycol methacrylates and copolymers based on them

Д.В. ОРЕХОВ¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, М.В. САВИНОВА¹,
О.А. КАЗАНЦЕВ¹, Д.М. КАМОРИН^{1,3}, В.И. ЛОГУТОВ³
D.V. OREKHOV¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, M.V. SAVINOVA¹,
O.A. KAZANTSEV¹, D.M. KAMORIN^{1,3}, V.I. LOGUTOV³

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

¹ R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

² JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

³ N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Russia, Nizhny Novgorod
shirshin@nicp.ru

На основе данных по распределению алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в системе вода-гексан определены значения ГЛБ макромономеров. Показана хорошая корреляция между температурами фазовых переходов сополимеров алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в водных растворах и расчетными значениями ГЛБ исходных макромономеров.

Ключевые слова: алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, амфифильные свойства, ГЛБ, радикальная сополимеризация, сополимеры, водные растворы, низшая критическая температура растворения, корреляция

Based on the data on the distribution of alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates in the water-hexane system, the HLB values of the macromonomers are determined. A good correlation between the temperatures of phase transitions of copolymers of alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates in aqueous solutions and calculated HLB values of the original macromonomers was shown.

Keywords: alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates, amphiphilic properties, HLB, radical copolymerization, copolymers, aqueous solutions, lower critical solution temperature, correlation

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-38-41

Введение

Олиго(этиленгликоль)метакрилаты являются перспективными неионогенными макромономерами, водорастворимые полимеры на основе которых уже нашли широкое применение, особенно в качестве водорастворимых пластифицирующих добавок в бетоны [1, 2]. На основе различных гомо- и сополимеров метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (МОЭГМ) или высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), содержащих концевые алкильные группы C8–C18, разработаны также не растворимые в воде материалы с нестандартными свойствами – например, теплосберегающие материалы с изменяющимся фазовым состоянием [3, 4]. На рис. 1 представлена структурная формула алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, которые имеют амфифильный характер благодаря наличию гидрофильной олигоэтиленгликолевой цепочки, достаточно гидрофобного метакрилоильного фрагмента и (в случае высших АОЭГМ) сильно гидрофобного алкильного радикала на другом конце молекулы. Показано [5–8], что такой тип мономеров хорошо ассоциируется в водных растворах, проявляет в воде и водных системах поверхностную или межфазную активность и другие специфические физические и химические свойства. Например, даже при отсутствии больших алкильных групп, амфифильность МОЭГМ является достаточной для его применения в качестве макромономерного эмульгатора при проведении эмульсионной полимеризации [9, 10].

Как и исходные макромомеры, гомо- и сополимеры низших или высших АОЭГМ, в зависимости от числа оксиэтильных звеньев n и алкильного радикала R, могут быть растворимы или не

растворимы в воде, а также проявлять термочувствительные свойства (осуществлять обратимые фазовые переходы при определенных температурах), что открывает перспективы для создания новых носителей лекарственных веществ [11, 12]. В связи с этим, важным вопросом является предсказание температуры фазовых переходов полимеров АОЭГМ. Очевидно, что одними из ключевых факторов, влияющих на этот показатель, должны быть гидрофильно-гидрофобные свойства мономерных звеньев [13], которые связаны с аналогичными свойствами исходных макромономеров. Поэтому характер амфифильных свойств ЭГМ различного строения во многом определяет термочувствительные свойства полимеров на их основе. Однако ранее не исследовались корреляции между этими параметрами.

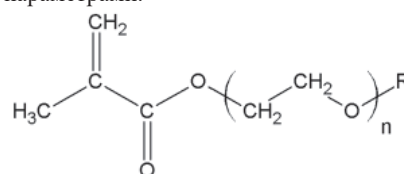


Рис. 1. Структурная формула алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.

Целью данной работы было попытаться установить количественные соотношения между строением и амфифильными свойствами полиоксигетилированных макромономеров (МОЭГМ и высших АОЭГМ) и их сополимеров. В качестве макромономеров были использованы АОЭГМ, содержащие 7–12 оксиэтильных звеньев в эфирном заместителе и концевые алкильные группы C1–C18.

В табл. 1 представлены условные обозначения макромономеров, их средняя степень окисэтилирования n и строение концевой алкильного заместителя R.

Экспериментальная часть

Для экспериментов применялись МОЭГМ марок Bisomer MPEG350MA, Bisomer MPEG550MA и Bisomer S10W фирмы Cognis (Германия). АОЭГМ были синтезированы из промышленных оксисэтилированных спиртов марок АЛМ-3, АЛМ-7, АЛМ-10 и АЦСЭ-12 (производство ООО «Завод синтанолов», Россия) методом этерификации метакриловой кислоты. Этерификацию проводили при температуре 120–125°C при 3–6 кратном мольном избытке метакриловой кислоты по отношению к оксисэтилированным спиртам в присутствии 30% мас. толуола (в качестве растворителя и азеотропообразующего агента), 2% мас. п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, 0,3% мас. гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Полученную реакционную массу разбавляли хлороформом, нейтрализовывали остатки кислот щелочью, промывали раствором NaCl, после чего отгоняли растворители в вакууме.

Амфифильные свойства макромономеров оценивали по коэффициенту их распределения в системе вода-гексан (1:1 об.) при температуре 25°C (после достижения постоянных концентраций мономеров в фазах). Концентрация мономеров определялась с помощью ВЭЖХ с использованием хроматографической системы Shimadzu Prominence, оснащенной рефрактометрическим и матричным детекторами, термостатом, колонкой Kromasil 100-5-C18 4,6×250 мм. В качестве элюента использовался ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин, температура колонки 55°C. Коэффициент распределения макромономеров P между фазами вычисляли как отношение равновесных концентраций мономера в воде (C_B) и гексане (C_G):

$$P = \frac{C_B}{C_G} \quad (1)$$

Для очистки от ингибитора полимеризации макромомеры предварительно пропускали через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия второй степени активности. Инициатор полимеризации азобисизобутиронитрил предварительно дважды перекристаллизовывали из этанола. Полимеризацию АОЭГМ проводили в толуольных растворах при температуре 80°C, суммарной концентрации макромономеров 40% мас. и концентрации инициатора 1% мол. от суммы мономеров. Растворы продували азотом 30 мин до введения инициатора и в течение всего процесса. Полученные полимеры выделяли многократным высаживанием гексаном из толуольных растворов, с последующей сушкой под вакуумом. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись гель-проникающей хроматографией с использованием прибора Хромос ЖК-301 с изократическим насосом Alpha-10, рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя эксклюзионными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от $5 \cdot 10^3$ до 10^6), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистиролу.

Для определения температуры фазового перехода полимеров ($T_{ФП}$), т.е. их нижней критической температуры растворения (НКТР), использовались полимерные водные растворы с концентрацией 1% масс., нагреваемые со скоростью 0,3°C/мин. Значение температуры фазового перехода ($T_{ФП}$) определялось по положению максимума первой производной S-образной зависимости оптического пропускания растворов полимеров от температуры [12].

Таблица 1. Условные обозначения макромономеров, их строение, расчетные значения ГЛБ и экспериментальные коэффициенты распределения.

Мономер	Обозначение	n	R	ГЛБр	P
Bisomer MPEG350MA	C ₁ E ₇ MA	7	CH ₃	9,81	65,03
Bisomer MPEG550MA	C ₁ E ₁₂ MA	12	CH ₃	11,46	105,16
Bisomer S10W	C ₁ E ₂₂ MA	22	CH ₃	14,76	125,48
Метакрилат АЛМ-3	C ₁₂₋₁₄ E ₃ MA	3	C ₁₂ H ₂₅ –C ₁₄ H ₂₉	2,59	0,063
Метакрилат АЛМ-7	C ₁₂₋₁₄ E ₇ MA	7	C ₁₂ H ₂₅ –C ₁₄ H ₂₉	4,11	0,109
Метакрилат АЛМ-10	C ₁₂₋₁₄ E ₁₀ MA	10	C ₁₂ H ₂₅ –C ₁₄ H ₂₉	5,10	0,135
Метакрилат АЦСЭ-12	C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ MA	12	C ₁₆ H ₃₃ –C ₁₈ H ₃₇	3,86	0,103

Оптическое светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП при длине волны 540 нм.

Обсуждение результатов

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) является числовой мерой того, в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным. Параметр ГЛБ широко применяется для характеристики поверхностно-активных веществ (ПАВ) и позволяет, например, оценить степень его сродства к дисперсной фазе и дисперсионной среде в эмульсиях. ГЛБ органических веществ можно определять с помощью измерений многих физических свойств их водных растворов – теплоты гидратации, критической концентрации мицеллообразования, точки помутнения и др. [14]. Одним из часто применяемых вариантов является определение ГЛБ с помощью измерения коэффициента распределения вещества в смесях неполярного растворителя (обычно – углеводорода) и воды – например, используются системы октанол-вода, гептан-вода, гексан-вода и др. [5]. Мы выбрали для АОЭГМ именно такой вариант определения ГЛБ, как наиболее приближенный к характеристикам растворимости в воде полимеров на основе этих макромономеров.

Для вычисления экспериментальных значений ГЛБ был использован метод Дэвиса, который успешно применяется для ПАВ типа оксисэтилированных высших жирных спиртов (ВЖС) [15]. ПАВ этого типа, по сравнению с другими типами неионогенных или ионогенных ПАВ, являются наиболее близкими аналогами к исследуемым мономерам, поскольку они тоже содержат гидрофобный линейный фрагмент и гидрофильную полиоксисэтильную цепочку. Согласно методу Дэвиса, число ГЛБ связано с распределением вещества между водной и углеводородной фазами следующим соотношением [15]:

$$\text{ГЛБэ} - 7 = 0.36 \ln \frac{C_B}{C_Y} \quad (2),$$

где C_B и C_Y – концентрация вещества в воде и углеводороде соответственно.

Зависимость Дэвиса можно представить также в преобразованном виде:

$$\text{ГЛБэ} = 0,36 \ln P + 7 \quad (3)$$

Если ПАВ преимущественно растворим в воде, то его ГЛБ превышает 7, и наоборот – если ПАВ преимущественно растворим в углеводороде (или другой неполярной среде), то его значение ГЛБ меньше 7. На основе многочисленных экспериментальных данных Дэвисом был разработан также метод расчета ГЛБ веществ по их строению [16]. Он основан на теории групповых чисел и учитывает вклад различных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс молекулы.

В табл. 1 представлены вычисленные по методу Дэвиса расчетные значения ГЛБ (ГЛБр) для исследуемых ОЭГМ, а также экспериментальные значения коэффициента распределения мономеров в системе вода-гексан P . Как видно из представленных экспериментальных данных, алкильный заместитель на конце оксисэтилированной цепочки оказывает ключевое влияние на предпочтительное нахождение ОЭГМ в двухфазной водно-органической системе. Метоксильные производные (МОЭГМ) преимущественно находятся в водной фазе, причем коэффициент P закономерно возрастает по мере увеличения длины оксисэтильной цепочки. Высшие АОЭГМ, содержащие алкоксигруппы C12–C18, в основном располагаются в органической фазе. Данные рис. 2 показывают, что наблюдается близкая к линейной корреляция между значениями $\ln P$ и рассчитанными по методу Дэвиса значениями ГЛБр макромоно-

меров. Усредненная прямая с коэффициентом корреляции 0,955 описывается следующим уравнением:

$$\text{ГЛБз} = 1,18\text{ЛнР} + 6,95 \quad (4)$$

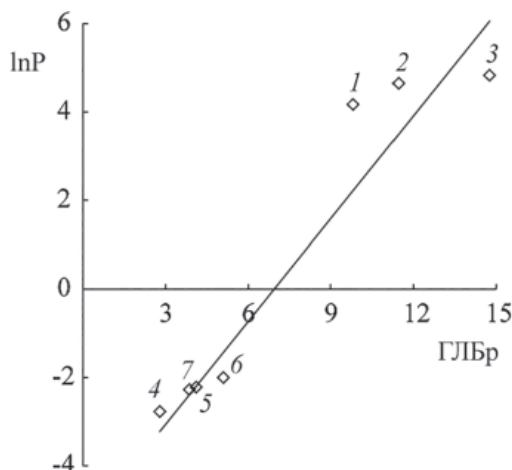


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения макромономеров от расчетных значений их ГЛБ: 1 – $\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}$, 2 – $\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}$, 3 – $\text{C}_1\text{E}_{22}\text{MA}$, 4 – $\text{C}_{12-14}\text{E}_3\text{MA}$, 5 – $\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$, 6 – $\text{C}_{12-14}\text{E}_{10}\text{MA}$, 7 – $\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$.

Полученная зависимость (4) имеет заметно отличающийся от уравнения (3) коэффициент перед логарифмом (т.е. угол наклона прямолинейной зависимости) при очень близком значении свободного члена. Это различие может быть связано с разницей в структуре между АОЭГМ и оксиэтилированными ВЖС. В макромономерах гидрофильная полиоксиэтильная цепочка с одной стороны связана с гидрофобной алкильной группой, а с другой – с достаточно гидрофобным метакрилоильным фрагментом (по сравнению с концевой гидроксильной группой в оксиэтилированных ВЖС). Такая структура АОЭГМ (сильный гидрофоб – гидрофил – слабый гидрофоб) не учитывается формулой для определения расчетного ГЛБ оксиэтилированных неионных ПАВ. Но она вносит изменения в амфифильные свойства АОЭГМ, в частности, в характер распределения макромономера между водной и углеводородной фазами.

Для оценки амфифильных свойств сополимеров низших и высших АОЭГМ были использованы значения НКТР их водных растворов. Были синтезированы два вида водорастворимых сополимеров МОЭГМ и АОЭГМ, для каждого вида получены образцы полимеров, содержащие разные соотношения указанных сомономеров. Первым видом стали сополимеры на основе макромономеров, содержащих по 7 оксиэтильных звеньев, а гидрофобный радикал высшего АОЭГМА содержал 12–14 атомов углерода. Вторым видом были сополимеры на основе макромономеров, содержащих более длинные гидрофильные цепочки (по 12 оксиэтильных звеньев), что позволило увеличить гидрофобный радикал высшего АОЭГМА до 16–18 атомов углерода при сохранении водорастворимости полимеров. Такие различия между двумя видами полимеров были использованы, чтобы увеличить различия в их амфифильных свойствах (очевидно, что звенья макромономера $\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$ должны проявлять гораздо более ярко выраженные амфифильные свойства по сравнению с $\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$). Данные по составу и молекулярно-массовым характеристикам синтезированных сополимеров приведены в таблице 2. Для всех полимеров были получены

зависимости светопропускания растворов от температуры (рис.3), на основе чего определены значения $T_{\text{ФП}}$ (НКТР), представленные в табл. 2.

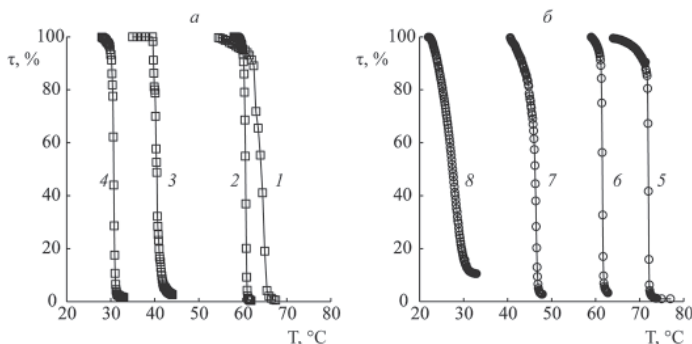


Рис. 3. Зависимости светопропускания водных растворов сополимеров от температуры (нумерация образцов соответствует таблице 2).

Как видно из полученных данных, сополимеры первого вида, содержащие 30–80% мол. звеньев МОЭГМ, и полимеры второго вида, содержащие 30–60% мол. звеньев МОЭГМ, проявляют термочувствительные свойства. При этом зависимость температур фазовых переходов от мольной доли звеньев высшего АОЭГМ в обоих случаях является линейной.

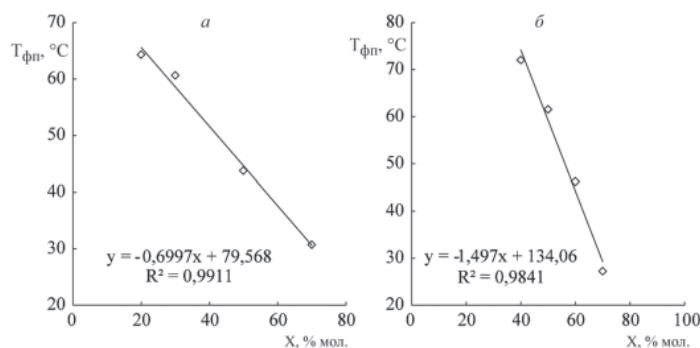


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода сополимеров $\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}/\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$ (а) и $\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}/\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$ (б) от мольной доли АОЭГМА (X, % мол.).

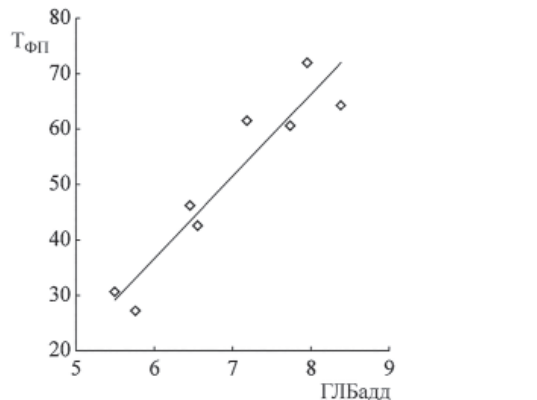


Рис. 5. Зависимость температур фазового перехода сополимеров от расчетных значений $\text{ГЛБ}_{\text{адд}}$.

Для определения общей зависимости температур фазовых переходов полимеров обоих видов от значений ГЛБ соответствующих

Таблица 2. Характеристики синтезированных сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ.

№	M_1	M_2	Мольное соотношение M_1/M_2	M_w	M_n	P	$T_{\text{ФП}}, ^\circ\text{C}$
1	$\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}$	$\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$	8/2	15700	10000	1,57	64,3
2	$\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}$	$\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$	7/3	23200	13500	1,72	60,6
3	$\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}$	$\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$	5/5	22700	17900	1,26	42,6
4	$\text{C}_1\text{E}_7\text{MA}$	$\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{MA}$	3/7	29300	19600	1,49	30,7
5	$\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}$	$\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$	6/4	6500	5300	1,22	72,0
6	$\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}$	$\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$	5/5	7500	6300	1,19	61,5
7	$\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}$	$\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$	4/6	9600	8100	1,19	46,2
8	$\text{C}_1\text{E}_{12}\text{MA}$	$\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{MA}$	3/7	10600	8300	1,28	27,2

исходных макромономеров по уравнению (5) были определены аддитивные значения ГЛБ_{адд}, учитывающие содержания звеньев сомономеров.

$$\text{ГЛБ}_{\text{адд}} = w_1 \cdot \text{ГЛБ}_1 + w_2 \cdot \text{ГЛБ}_2, \quad (5)$$

где w_1 и w_2 – массовые доли звеньев соответствующих макромономеров в полимере; ГЛБ₁ и ГЛБ₂ – расчетные значения ГЛБ макромономеров.

На рис. 5 представлена зависимость температур фазовых переходов всех синтезированных полимеров от аддитивных значений ГЛБ. В этом случае также получена линейная корреляция с удовлетворительным коэффициентом (0,944).

Таким образом, полученные результаты показали, что по амфифильным свойствам макромономеры АОЭГМ отличаются от оксиэтилированных ВЖС, что необходимо иметь в виду при применении известных методов Дэвиса по расчету ГЛБ или их экспериментальному определению на основе данных по распределению между водой и гексаном. Амфифильные свойства водорастворимых термочувствительных сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ, отраженные в значениях температур их фазовых переходов, коррелируют с расчетными значениями ГЛБ исходных сомономеров (с учетом состава сополимеров). Таким образом, амфифильные свойства указанных сополимеров могут быть на количественном уровне предсказаны на основе состава сополимеров и строения исходных макромономеров. Это дает возможность без проведения предварительных экспериментов получать сополимеры с заданными температурами фазовых переходов.

Благодарности

Работа по исследованию амфифильных свойств алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00989 мол.а. Работа по синтезу и исследованию термочувствительных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 18-73-00297.

Литература

1. Sakai E., Ishida A., Ohta A. New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan // J. Adv. Concr. Technol. – 2006. – V. 4, N 2. – P. 211–223.
2. Papayianni I., Tsohos G., Oikonomou N., Mavria P. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures // Cement Concrete Comp. – 2005. – V. 27, N 2. – P. 217–222.
3. Tang B., Yang Z., Zhang S. Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 125, N 2. – P. 1377–1381.
4. Meng J.-y., Tang X.-f., Zhang Z.-l., Zhang X.-x., Shi H.-f. Fabrication and properties of poly(polyethylene glycol octadecyl ether methacrylate) // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 574. – P. 116–120.
5. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Des. Monomers Polym. – 2015. – V. 18, N 4. – P. 378–384.
6. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // Colloid Surface A. – 2015. – V. 481, N 0. – P. 20–30.
7. Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Savinova M.V. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. – 2017. – V. 20, N 1. – P. 136–143.
8. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates // European Polymer Journal. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.010>.
9. Güven G., Pişkin E. Optimization of monosize/cationic nanoparticle synthesis and their interaction with genomic DNA // Polymers for Advanced Technologies. – 2006. – V. 17, N 11–12. – P. 850–854.
10. Güven G., Tuncel A., Pişkin E. Monosized cationic nanoparticles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization // Colloid. Polym. Sci. – 2004. – V. 282, N 7. – P. 708–715.
11. Lutz J.-F. Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform // Adv. Mater. – 2011. – V. 23, N 19. – P. 2237–2243.
12. Kuckling D., Doering A., Krahle F., Arndt K. F. 8.15 - Stimuli-Responsive Polymer Systems A2 - Matyjaszewski, Krzysztof // Polymer Science: A Comprehensive Reference / Möller M. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – C. 377–413.
13. Liu R., Fraylich M., Saunders B. R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications // Colloid and Polymer Science. – 2009. – V. 287, N 6. – P. 627–643.
14. Schott H. Hydrophilic—lipophilic balance and distribution coefficients of nonionic surfactants // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1971. – V. 60, N 4. – P. 648–649.
15. Gritskova I.A., Panich R.M., Voyutskii S.S. The physicochemical properties of oxyethylated non-ionic surface-active substances // Russian Chemical Reviews. – 1965. – V. 34, N 11. – P. 867–882.
16. Becher P. Hydrophile-Lipophile Balance: History and Recent Developments Langmuir Lecture – 1983 // J. Disper. Sci. Technol. – 1984. – V. 5, N 1. – P. 81–96.

Поливинилхлоридные пластизолы для гетерогенного напольного покрытия

PVC plastisols for heterogeneous flooring

Г.В. РЫБАЧУК¹, М.К. ТИМИН¹, В.С. СМЕРНОВ¹, Т.П. МУХИНА¹, О.А. СИВОВА¹,
В.И. МИЛОВ¹, Е.В. ТАБАЕВА¹, И.И. КОЗЛОВА¹, К. В. ШИРШИН^{1,2}

G.V. RYBACHUK¹, M.K. TIMIN¹, V.S. SMIRNOV¹, T.P. MUKHINA¹, O.A. SIVOVA¹,
V.I. MILOV¹, E.V. TABAEVA¹, I.I. KOZLOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской обл.

² Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

timin@nicp.ru

Исследованы зависимости физико-механических показателей пленок из ПВХ-пластизолов от состава, а также времени и температуры изготовления. В лабораторных условиях получены и испытаны образцы гетерогенного напольного покрытия.

Ключевые слова: ПВХ-пластизолы, прессование, ПВХ-напольное покрытие, желатинизация

The dependences of physical and mechanical parameters of PVC plastisol films on the composition, production time and temperature, are investigated. Samples of heterogeneous flooring have been obtained and tested in the laboratory.

Keywords: PVC-plastisol, pressing, PVC-floor covering, gelatinization

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-42-44

В течение последних десятилетий ПВХ-линолеум занимает устойчивую нишу на рынке отечественных напольных покрытий. Его ассортимент довольно широк и представлен как российскими, так и зарубежными предприятиями. Лидерами по объему производства линолеума на российском рынке являются АО «Таркетт» (г. Отрадный Самарской обл.) и ООО «Комитекс Лин» (г. Сыктывкар) [1].

Напольные поливинилхлоридные покрытия можно получить на основе различных видов ПВХ: эмульсионного и микросуспензионного (промазной метод изготовления покрытий) или суспензионного (каландровый и экструзионный способы изготовления линолеума).

По области применения линолеум классифицируется на бытовой (для жилых помещений), полукommerческий (для офисных и жилых проходных помещений) и коммерческий (для общественных помещений с высокой проходимостью), в том числе транспортный и специализированный (спортивный, с повышенной звукоизоляцией и т.п.).

Самая слабая конкуренция имеет место между производителями полукommerческого ПВХ-линолеума и его специальных видов. Коммерческий линолеум, отличающийся повышенными износостойкостью и прочностью, в основном Россия импортирует. В ограниченных количествах его производит АО «Таркетт». Лидером на рынке производства коммерческого линолеума и ПВХ-напольных покрытий для транспортных средств (автобусов, трамваев, троллейбусов) из российских компаний является ООО «ТехноТекс» (г. Кстово Нижегородской обл.).

Значительная доля коммерческого линолеума приходится на напольные покрытия в купе поездов, каютах морских лайнеров, салонах самолетов и многочисленном наземном транспорте. Такие напольные покрытия должны обладать повышенной износостойкостью и, как следствие, длительным периодом эксплуатации; малой усадкой; антискользящей поверхностью, обеспечивающей надежное сцепление обуви с полом, что крайне важно при экс-

тренном торможении, качке (водный транспорт); огнестойкостью; антистатичностью; морозостойкостью и стойкостью к температурным перепадам, ультрафиолету, радиации; влагостойкостью и стойкостью к действию агрессивных сред, в том числе бензину, маслу и моющим средствам; повышенной гибкостью, эластичностью и др.

Все перечисленные, а также и другие свойства коммерческого (транспортного) линолеума достигаются, в основном, за счет его многослойной структуры (как правило, от 3 до 5 слоев), включающей в себя подложку из нетканого полотна, вспененный ПВХ, препятствующий усадке армирующий слой (стекловолокно, стеклохолст), ПВХ-основу и защитный слой. Решающий вклад в эксплуатационные характеристики линолеума вносит состав слоев из ПВХ-пластизолов – вспененного и основного.

Для изготовления таких многослойных материалов в основном применяется промазной метод, заключающийся в намазке ПВХ-пластизолов на непрерывно движущуюся подложку с последующей обработкой полотна в термокамерах.

Развитие российского производства коммерческого линолеума выглядит наиболее перспективным с учетом активно развивающегося рынка коммерческой недвижимости и транспортных средств. Поэтому исследования в области создания новых составов и методов модификации ПВХ-композиций для изготовления линолеума с улучшенными эксплуатационными, санитарно-гигиеническими, экономическими характеристиками являются актуальной задачей.

Основным направлением исследований являлось создание новых составов ПВХ-пластизолов, обладающих техническими характеристиками, обеспечивающими получение промазным способом многослойного напольного покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами.

С учетом особенностей свойств пластизолов, применяемых для разных слоев напольного покрытия, были изготовлены и испытаны две серии образцов пластизолов (для нижнего и лицевого слоя покрытия).

При выборе компонентов пластизолов мы руководствовались как собственным опытом в разработке составов пластизолов различного назначения, так и результатами исследований, описанными в литературе. Применялось сырье преимущественно отечественного производства.

Наряду с универсальностью свойств и сравнительно низкой ценой, достоинством ПВХ является и то, что специальные его марки можно перерабатывать в виде пластизолов, не требующих дорогого технологического оборудования как на стадии их получения, так и при переработке в изделия [2]. ПВХ, применяемый для пластизолов нижних и лицевых слоев напольных покрытий, должен иметь различные свойства, обеспечивающие либо хорошую совместимость с наполнителями и повышенную вязкость (пластизол нижнего слоя), либо механическую прочность (пластизол лицевого слоя).

В качестве пластификаторов использовали специально подобранную смесь двух-трех пластификаторов, обеспечивающую эластичность и морозостойкость пленок, получаемых из пластизолов. Как известно [3], основной целью пластификации является модификация механических свойств и облегчение переработки. Поэтому для оценки эффективности пластификаторов учитывали свойства пластизолов в двух областях: в области температур, соответствующих условиям эксплуатации, и в области температур, соответствующих условиям переработки.

Также применяли сочетание нескольких наполнителей, введение которых в состав пластизолов обеспечивает, наряду с экономическим эффектом, улучшение ряда основных показателей линолеума: прочность связи между слоями, снижение истираемости и изменения линейных размеров, увеличение прочности и плотности, уменьшение усадки и горючести [1, 4, 5].

При переработке пластизолов наиболее важными характеристиками являются их реологические свойства, начальная вязкость, стабильность начальной вязкости, термическая устойчивость применительно к высокотемпературной стадии процесса изготовления изделий. Наряду с пластификаторами стабилизирующая система оказывает решающее влияние на эти свойства. Стабилизаторы могут влиять и на скорость дезагрегации пластизолов [6]. Кроме термической возможна также деструкция ПВХ под действием сдвиговых напряжений при переработке и применении на открытом воздухе готовых изделий из ПВХ под действием света, воздуха и погодных условий [7]. С учетом перечисленных факторов в стабилизирующую систему наряду с термо- и светостабилизаторами были включены антипирены [2, 8] и регулятор вязкости.

Экспериментальная часть

Пластизолы получали смешиванием компонентов в определенной последовательности, диспергированием на пастотерке до дисперсности 50–70 мкм и вакуумированием полученной пасты [9, 10]. Пластизолы оставляли «вызревать» в течение 24 часов при комнатной температуре, после чего проводили испытания как самих пластизолов, так и пленок из них, полученных заливкой в металлические формы и выдержкой при температуре $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 15–25 мин (продолжительность установления температуры в термощафу после загрузки формы с пластизолом не более 10–15 мин).

Изготовление лабораторных образцов напольного покрытия проводили методом прессования на лабораторном прессе с обогреваемыми плитами. На стеклохолст наносили нижний слой пластизола и нагревали при 180°C в течение 20 мин. Затем на горячий слой пластизола укладывали ещё один стеклохолст, полученный образец прессовали в течение 1 мин. Полученный пакет охлаждали до комнатной температуры. На перевернутый охлажденный пакет наносили верхний слой пластизола, затем нагревали 25 мин при 180°C .

Результаты и их обсуждение

Модельные составы и свойства пластизолов для нижнего слоя напольного покрытия приведены в табл. 1.

Как видно из результатов исследований, представленных в таблицах 1 и 2, свойства пластизолов и пленок, изготовленных на их основе, зависят от количества используемых пластификаторов и наполнителей.

С увеличением содержания пластификаторов и наполнителей повышается вязкость и плотность пластизолов, а также плотность материалов, полученных на их основе (сравнить образец 1 с образцами 4 и 5).

Таблица 1. Модельные составы и свойства пластизолов для нижнего слоя напольного покрытия.

Наименование компонентов	Состав образцов пластизолов, мас.ч.				
	1	2	3	4	5
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластификаторы	55	55	60	65	75
Наполнители	10	60	60	110	110
Стабилизирующая система	12	12	12	12	12
Свойства образцов пластизолов					
Вязкость по Брукфильду RVT, Па·с (ротор 6, 10 об/мин)	9	17	9	14	30
Плотность, г/см ³	1,34	1,45	1,45	1,56	—

Таблица 2. Свойства пленок, изготовленных из пластизолов для нижнего слоя напольного покрытия.

Наименование показателей	Образцы пластизолов				
	1	2	3	4	5
Прочность при разрыве, МПа	11	10	9	6	6
Относительное удлинение при разрыве, %	270	235	225	195	215
Твердость по Шору А, усл. ед.	72	75	76	80	77
Индекс истираемости по Таберу, мг	480	590	450	—	610
Плотность, г/см ³	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5

Свойства пленок, изготовленных из образцов пластизолов для нижнего слоя линолеума, представлены в таблице 2.

Увеличение плотности пленок приводит к увеличению массы напольного покрытия, что нежелательно. Прочность и относительное удлинение при разрыве пленок при этом падают, что также отрицательно сказывается на качестве конечного изделия. Сопротивляемость истиранию практически не зависит от содержания наполнителей.

Составы и свойства пластизолов для лицевого слоя напольного покрытия приведены в таблице 3.

Таблица 3. Составы и свойства пластизолов для лицевого слоя напольного покрытия.

Наименование компонентов	Состав образцов пластизолов, мас.ч.				
	6	7	8	9	10
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластификаторы	40	40	40	60	60
Наполнители	5	10	15	15	30
Стабилизирующая система	12	12	12	12	12
Свойства экспериментальных образцов пластизолов					
Вязкость по Брукфильду RVT, Па·с (ротор 6, 10 об/мин)	7	14	23	6	9
Плотность, г/см ³	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4

Свойства пленок, изготовленных из пластизолов для лицевого слоя напольного покрытия представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства пленок, изготовленных из пластизолов для верхнего слоя напольного покрытия.

Наименование показателей	Образцы пластизолов				
	6	7	8	9	10
Прочность при разрыве, МПа	16	13	14	11	11
Относительное удлинение при разрыве, %	250	200	190	255	215
Твердость по Шору А, усл. ед.	76	80	81	75	75
Температура хрупкости, °C	минус 40	—	—	минус 60	минус 60
Индекс истираемости по Таберу, мг	575	210	240	325	300
Плотность, г/см ³	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

Из данных таблиц 3–4 видно, что свойства пленок, изготовленных на основе пластизолов для лицевого слоя, изменяются в зависимости от содержания пластификаторов: с увеличением их содержания в пластизолах заметно увеличивается морозостойкость пленок. Так, если у образца 6, содержащего 40 мас.ч. пластификаторов, температура хрупкости составляет минус 40°C, то у образцов 9 и 10, содержащих 60 мас.ч. пластификаторов, температура хрупкости снижается до минус 60°C.

Использование системы из нескольких наполнителей позволяет не только регулировать вязкость пластизолов, но и улучшить физико-механические свойства пленок, в том числе снизить индекс истираемости по Таберу (образцы 7–10), что особенно важно для верхнего слоя напольного покрытия.

В таблице 5 приведены результаты испытаний пленок из пластизолов с оптимальным комплексом свойств, выбранных с учетом технологических требований к пластизолам, применяемым для изготовления напольных покрытий.

Таблица 5. Свойства пленок, полученных из ПВХ-пластизолов при температуре $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 25 мин.

Наименование показателей	Пластизол для нижнего слоя	Пластизол для лицевого слоя
Прочность при разрыве, МПа	6	12
Относительное удлинение при разрыве, %	195	235
Твердость по Шору А, усл.ед.	80	82
Температура хрупкости, °C	минус 60	минус 60
Индекс истираемости по Таберу, мг	480	185
Плотность, г/см ³	1,53	1,43
Поверхностное водопоглощение, г/см ²	0,001	0,001
Химическая стойкость, балл: - нашатырный спирт (10% р-р аммиака), уксусная кислота (5% р-р); - питьевая сода (10% р-р), гидроокись натрия (1% р-р), серная (3% р-р) и уксусная кислоты (100%)	—	1 (в течение 3 мин пятно исчезло) 0

С целью выбора оптимального режима желатинизации пластизолов для нижнего и лицевого слоя в процессе изготовления линолеума по промазной технологии были проведены исследования зависимости физико-механических показателей пленок из пластизолов от времени и температуры изготовления, результаты которых представлены на рис. 1–2.

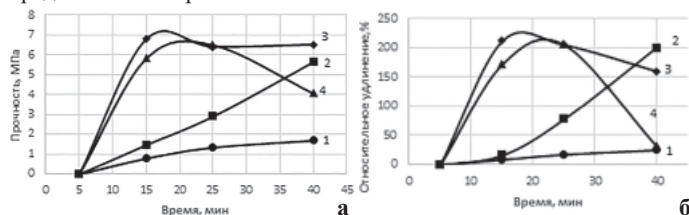


Рис. 1. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) пленок из пластизола для нижнего слоя от времени желатинизации: 1 – $T = 140^\circ\text{C}$; 2 – $T = 160^\circ\text{C}$; 3 – $T = 180^\circ\text{C}$; 4 – $T = 200^\circ\text{C}$.

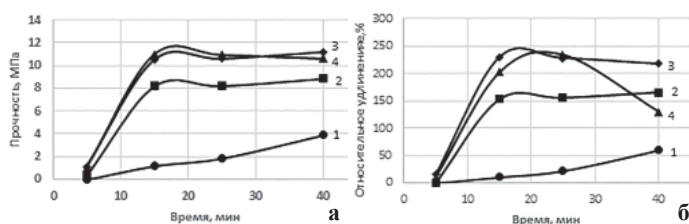


Рис. 2. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) пленок из пластизола для лицевого слоя от времени желатинизации: 1 – $T = 140^\circ\text{C}$; 2 – $T = 160^\circ\text{C}$; 3 – $T = 180^\circ\text{C}$; 4 – $T = 200^\circ\text{C}$.

Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 данных, оптимальным режимом для изготовления линолеума из выбранных нами составов пластизолов является время 15–30 минут и температура 180–200°C.

Результаты испытаний полученных нами лабораторных образцов напольного покрытия приведены в таблице 6.

Таблица 6. Свойства лабораторных образцов напольного ПВХ-покрытия.

Наименование показателей	Фактические значения
1. Удельная масса, г/м ²	1990–2070
2. Толщина, мм	1,8–2,0
3. Устойчивость линейных размеров (усадка после выдержки при 70°C), %	0,3–0,5
4. Свето- и цветостойкость, балл	> 6
5. Химическая стойкость к водным растворам: нашатырный спирт (10% р-р аммиака), гидроокись натрия (1% р-р), серная (3% р-р) и уксусная (5% р-р) кислоты	Устойчив
6. Индекс истираемости по Таберу, мг	205
7. Разрывная нагрузка, Н/см	130

Таким образом, нами получены составы ПВХ-пластизолов для нижнего и лицевого слоев гетерогенного линолеума, обеспечивающие его высокие эксплуатационные свойства; выбраны оптимальные технологические параметры желатинизации пластизолов при изготовлении напольного покрытия промазным методом.

Литература

- Готлиб Е.М. ПВХ-линолеум: классификация, способы производства, анализ рынка, рецептуры, свойства: монография / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Д.Ф. Садыкова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 136 с.
- Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: НОТ, 2012. – 277 с.
- Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. – Л.: Химия, 1975. – 248 с., ил.
- Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Ямалеева Е.С. Модифицирующие добавки для ПВХ линолеума // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т.19. № 6. с. 64–66.
- Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Ильичева Е.С., Соколова А.Г. К вопросу модификации рецептур ПВХ линолеумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, № 4. – С. 151–153.
- Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – Л.: Химия, 1979. – 272 с., ил.
- Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение. : пер.с англ. яз. под ред. Тихонова Н.Н. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 400с., цв. ил.
- Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/ под ред. Ричарда Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.: ил., табл.
- Рыбачук Г.В., Козлова И.И., Мозжухин В.Б., Гузев В.В. ПВХ-пластизоли: получение, свойства, применение // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 1, С.30–32.
- Рыбачук Г.В., Козлова И.И., Мозжухин В.Б., Гузев В.В. ПВХ-пластизоли: получение, свойства, применение // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 2, С.2–6.

Повышение теплостойкости акрилового адгезива оксазолидонсодержащими олигоуретанами

Increasing the heat resistance of acrylic adhesive with oxazolidone-containing oligourethanes

О.А. СИНЕОКОВА, З.С. ХАМИДУЛОВА, Г.Н. ЧЕРВЯКОВА, Л.Н. БЕЛОДЕД

O.A. SINEOKOVA, Z.S. KHAMIDULOVA, G.N. CHERVYAKOVA, L.N. BELODED

АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области
JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant",
Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region
niip@nicp.ru

Показана возможность модификации реакционноспособного акрилового адгезива термического отверждения на основе раствора полиэфирполиуретана в глицидилметакрилате оксазолидонсодержащими олигоуретанами для повышения теплостойкости клея.

Ключевые слова: уретаны, глицидилметакрилат, высокомолекулярные полиэфирполиуретаны, оксазолидонсодержащие соединения, реакционноспособный акриловый клей, гель-проникающая хроматография, ИК-спектроскопия, теплостойкость

The possibility of modifying the reactive acrylic termocuring adhesive based on the solution of polyetherpolyurethane in glycidylmethacrylate with oxazolidone-containing oligourethanes to increase the heat resistance of the adhesive is shown.

Keywords: urethanes, glycidylmethacrylate, high molecular weight polyether polyurethane, oxazolidone-containing compounds, reactive acrylic adhesive, gel permeation chromatography, IR spectroscopy, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-45-48

В различных отраслях машиностроения становятся все более востребованными детали и изделия из алюминия и его сплавов, и существует настоятельная потребность в их прочном соединении. Ранее нами был разработан термоотверждаемый реакционно-способный акриловый клей Анатерм-222 для склеивания алюминиевых и других субстратов, сочетающий высокие прочностные характеристики при отслаивании, сдвиге и отрыве на необработанных (замасленных) поверхностях [1]. Основу клея составляет раствор термопластичного полиэфирполиуретана (ПЭПУ), представляющий собой продукт взаимодействия полиэфира на основе адипиновой кислоты и бутандиола с 2,4-толуилendiизоцианатом (2,4-ТДИ) в глицидилметакрилате (ГМА). Для обеспечения теплостойкости клеевых соединений при температурах до 180°C в состав клея вводились структурирующие агенты с аллильными и/или малеимидными двойными связями, которые способны сополимеризоваться с ГМА [2, 3].

В данной работе изучался альтернативный путь повышения теплостойкости клея за счет введения в его состав компонентов, содержащих 2-оксазолидоновые циклы. Известно, что 2-оксазолидоны используются для изготовления клеев, пен, покрытий, волокон, электроизоляционных и других материалов, обладающих хорошими физико-механическими свойствами и повышенной тепло- и термостойкостью [4].

Известны различные способы получения 2-оксазолидонов: циклизацией β-дифункциональных соединений, при взаимодействии мочевины с производными этаноламина [5], из гетероциклических соединений, в том числе α-окисей, при их взаимодействии с изоцианатами, изотиоцианатами, аминами, изоциануратами, мочевины, амидами и другими соединениями [4].

Изучению реакции эпосидов с изоцианатами, в том числе как способа синтеза полимеров, в структуру которых входят 2-оксазолидоновые циклы, посвящено большое количество работ. Данная реакция протекает при повышенных температурах в растворителях или без них, при наличии или при отсутствии катализаторов. Образование 2-оксазолидона сопровождается побочной реакцией

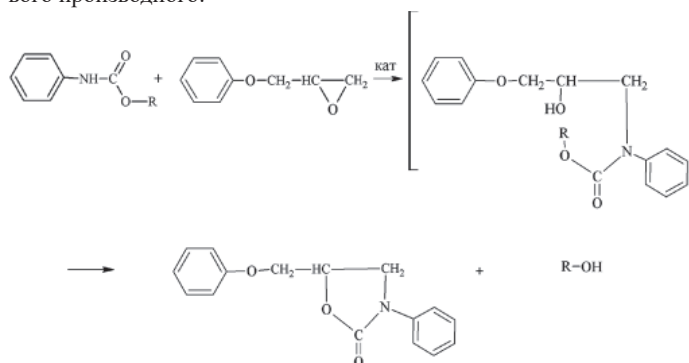
циклотримеризации изоцианатов с образованием изоциануратов, поэтому такие параметры реакции как температура реакции, растворитель, выбор подходящего катализатора и соотношение реагентов играют важную роль в синтезе 2-оксазолидонов. В работе [6] изучалось влияние мольного соотношения эпосид/изоцианат на термостойкость модифицированной оксазолидоновыми фрагментами эпосидной смолы. Методом ТГА было показано, что термостабильность модифицированной смолы увеличилась на 27,9–35,5% по сравнению с исходной эпосидной смолой.

Получение модифицированного оксазолидоновыми фрагментами полиуретана описано в статье [7]. Полиуретаны на основе полиолов различной молекулярной массы с концевыми эпосидными группами были получены реакцией соответствующих преполимеров с концевыми NCO-группами с глицидолом. Блокированный триизоцианат был синтезирован из триметилпропана, ТДИ и N-метиланилина. Блокирование изоцианатных групп было сделано для исключения влияния влаги, а также побочной реакции образования изоцианурата. Модификация полиуретана проводилась за счет реакции концевых эпосидных групп с изоцианатом, высвобожденным из блокированного триизоцианатного отвердителя при температурах выше 150°C, с образованием оксазолидоновых колец.

Включение гетероциклических оксазолидоновых групп в основную цепь полиуретана привело к улучшению как физико-механических свойств, так и термических характеристик, подтвержденных методом ТГА. Исследование влияния структуры эластомера на его свойства показало, что основными определяющими факторами были плотность сшивки, кристалличность и содержание оксазолидоновых колец.

Особый интерес представляет реакция α-окисей с уретанами. Известны условия протекания реакции низкомолекулярных N-арилалкилуретанов и фенилглицидилового эфира [4, 8]. Установлено, что в уретановой связи NH-группа недостаточно нуклеофильна для реакции с эпосидным кольцом без катализатора. В то же время, в присутствии катализатора, в качестве которого используются,

например, третичные амины, такая реакция протекает даже при 25°C. Катализатор участвует в раскрытии эпоксидного цикла и образует с эпоксидом промежуточный комплекс, который затем взаимодействует с уретаном. При этом образуется N-(β-гидроксиалкил) уретан, циклизующийся с образованием спирта и 2-оксазолидинового производного:



Предполагается, что по такому же механизму будет протекать реакция низкомолекулярных уретанов с ГМА, а взаимодействие входящего в состав клея высокомолекулярного полиэфирполиуретана с ГМА в присутствии катализатора приведёт к образованию олигомерных структур с оксазолидоновым циклом, что позволит улучшить термические свойства клеевой композиции.

Экспериментальная часть

Для подтверждения возможности протекания реакции ГМА с моно- и диуретанами в присутствии катализатора триэтиламина (ТЭА) были синтезированы модельные соединения: фенилметилуретан (ФМУ) и диуретан на основе 2,4-толуиленидиизоцианата и метанола (ДУ). Далее была проведена реакция ГМА с каждым из синтезированных уретанов.

ФМУ был получен взаимодействием фенилизоцианата с избытком метанола в растворе бензола в среде азота. Использовался свежеразогнанный метанол. Реакционную массу выдерживали при 50°C до исчерпания изоцианатных групп, которое контролировали методом ИК-спектроскопии. Отсутствие полосы 2270 см⁻¹ в ИК-спектре, относящейся к валентным колебаниям изоцианатных групп, свидетельствовало о полном их исчерпании в реакционной смеси. После отгонки растворителя фенилметилуретан выкристаллизовывали из петroleйного эфира. Был получен продукт белого цвета с температурой плавления 50,2°C [8].

Диуретан был получен аналогичным способом из 2,4-толуиленидиизоцианата и избытка метанола в растворе бензола в присутствии катализатора триэтиламина. Реакционную массу выдерживали при перемешивании при 50°C в течение трех часов до отсутствия изоцианатных групп. После охлаждения реакционной массы выпадал белый осадок, который отфильтровывали и высушивали при 80°C. Температура плавления полученного ДУ составила 172°C, а температура кипения – 277°C при 760 мм. рт. ст. [9].

Температуры плавления и кипения полученных продуктов определяли методом ДСК на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH) при скорости нагрева 10°C в минуту.

Далее осуществляли реакцию ГМА с синтезированными уретанами.

Для взаимодействия ФМУ с ГМА в реактор загружали 185 г (1 моль) ФМУ, 348 г (2 моль) ГМА, 5,3 г ТЭА в качестве катализатора и 0,17 г ингибитора полимеризации пара-метоксифенола и перемешивали реакционную смесь при температуре 60°C в течение 3 часов.

Для взаимодействия ДУ с ГМА в реактор загружали 103 г (0,5 моль) ДУ, 284 г (2 моль) ГМА, 2,8 г ТЭА и 0,14 г пара-метоксифенола и вели перемешивание при температуре 60°C в течение 3 часов.

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометре IRAffinity-1 в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Взаимодействие ПЭПУ с ГМА проводили следующим образом. В реактор загружали полимерный загуститель ПЭПУ, мономер ГМА и ингибитор радикальной полимеризации, выдерживали компоненты без перемешивания в течение 5–10 часов при температуре 50°C до набухания загустителя, после чего реакционную массу перемешивали при этой температуре 2–3 часа. Далее в реакционную массу добавляли ТЭА (1% масс.) и перемешивали при 60°C в течение 3 часов.

Молекулярно-массовое распределение полимерных продуктов (ММР) определяли на гель-хроматографической установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10⁵, 3·10⁴, 10⁴, 10³ и 25 кА Waters. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и фотометр LCD 2563 с λ = 254 нм. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Из гель-хроматограмм рассчитывали среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности M_w/M_n.

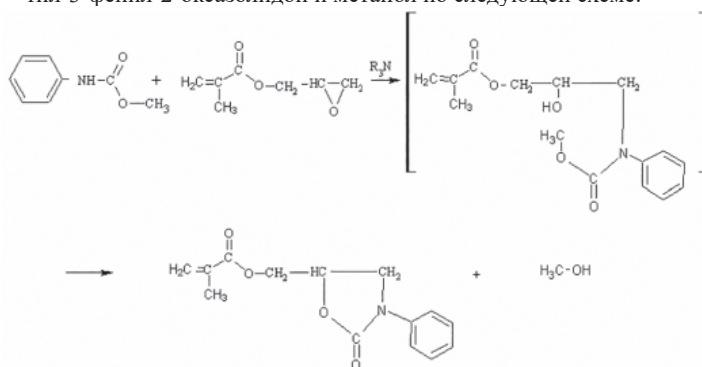
Акриловый адгезив готовили следующим образом. В реактор загружали полимерный загуститель ПЭПУ, мономер ГМА и ингибитор радикальной полимеризации, выдерживали компоненты без перемешивания в течение 5–10 часов при температуре 50°C до набухания загустителя, после чего густую массу медленно перемешивали при этой температуре 2–3 часа. Далее в композицию добавляли расчетное количество продукта взаимодействия ПЭПУ с ГМА и вводили при перемешивании необходимое количество неорганического наполнителя до получения однородной густотекучей массы. Затем в композицию добавляли инициатор радикальной полимеризации.

Критериями оценки прочностных свойств клеевой композиции были выбраны прочность при отслаивании и прочность при сдвиге. Испытания по определению прочности при отслаивании (T-peel) проводили по ASTM D1876-08 на образцах из алюминия марки Д16АТ размером 25×100×1 мм под углом отслаивания 180° при скорости перемещения подвижного захвата испытательной машины 300 мм/мин. Определение прочности при сдвиге проводили по ГОСТ 14759-69. Образцы отверждали по температурному режиму: +120°C – 1 час, +165°C – 1 час. Испытания проводили при температуре 23°C через 24 часа после охлаждения образцов до комнатной температуры и при температуре 180°C (горячими) после выдерживания образцов в термокамере в течение 1 часа.

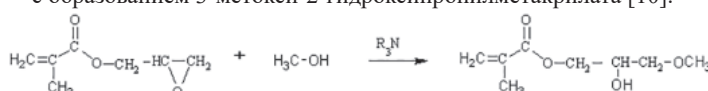
Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектра исходной реакционной смеси и конечных продуктов реакции показал исчезновение полос поглощения эпоксидного кольца 908 см⁻¹ (рис. 1, А) и связи –NH– в уретановой группе 1541 см⁻¹ (рис. 1, В), появление плеча 1751 см⁻¹, что относится к валентным колебаниям карбонильной группы 2-оксазолидонов (1740–1760 см⁻¹, рис. 1, С) [4] и широкой полосы поглощения в области 3200–3600 см⁻¹, характерной для гидроксильной группы (рис. 1, D).

Полученные данные позволяют предположить, что при взаимодействии ФМУ с ГМА в присутствии ингибитора полимеризации и ТЭА в качестве катализатора образуются 5-метакрилоксиметил-3-фенил-2-оксазолидон и метанол по следующей схеме:



Образующийся в ходе реакции метанол также реагирует с ГМА с образованием 3-метокси-2-гидроксипропилметакрилата [10].



Таким образом, в ходе описанной реакции возможно образование смеси метакриловых мономеров как с 2-оксазолидоновыми циклами, так и с гидроксильными группами.

Аналогичная картина наблюдалась и при взаимодействии ГМА с диуретаном, синтезированным на основе 2,4-ТДИ и метанола. При этом образуется смесь, состоящая из метакрилатов с гидроксильными группами и диметакрилатов с 2-оксазолидоновыми циклами.

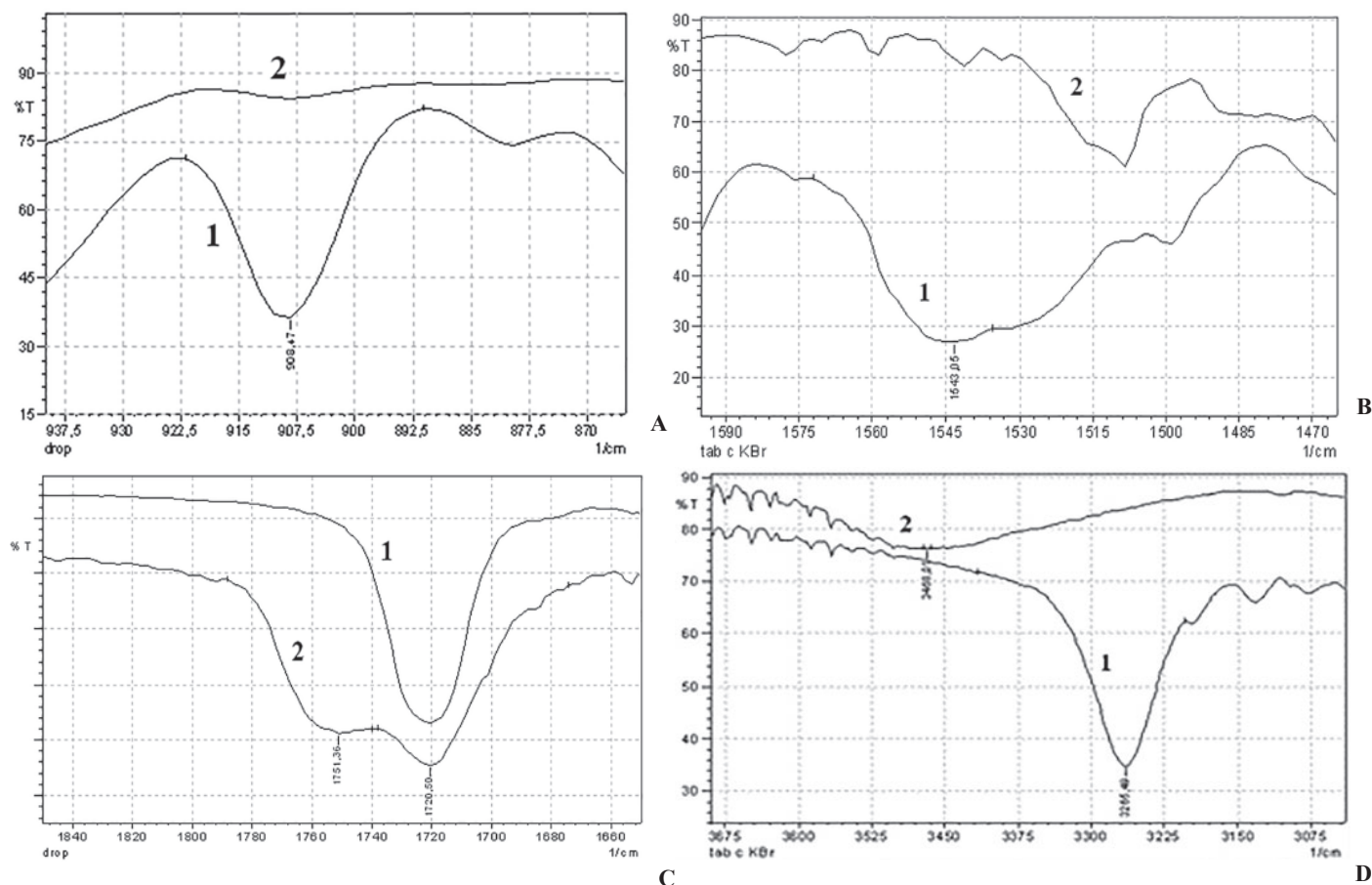


Рис. 1. ИК-спектры исходной реакционной смеси (1) и продуктов реакции (2). Пояснения в тексте.

В случае использования вместо модельных уретанов полиэфирполиуретана ПЭПУ в растворе ГМА, составляющего основу клеевой композиции, следовало ожидать расщепления полимерной цепи по уретановой связи с образованием олигомерных структур с 2-оксазолидоновыми циклами и гидроксилсодержащими фрагментами.

Для доказательства данного процесса методом гель-проникающей хроматографии было изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) чистого ПЭПУ, его раствора в ГМА (40:60% масс.) в процессе термообработки по температурным режимам, используемым при отверждении клея.

В таблице 1 приведены средние молекулярные массы (ММ), полученные в процессе термообработки исследуемых композиций.

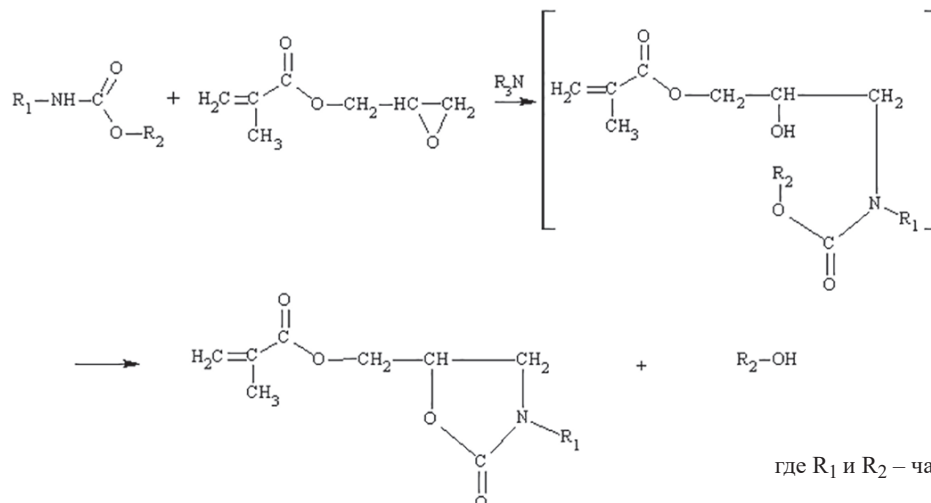
Из таблицы 1 видно, что для чистого ПЭПУ с повышением температуры прогрева наблюдалось небольшое снижение M_n и M_w , а в режиме 180°C 1 час падение M_w достигло 25%.

Термообработка ПЭПУ с ГМА привела уже к более значительному понижению средних ММ полимера, что свидетельствует о расщеплении ПЭПУ в присутствии ГМА, не наблюдаемого в такой степени при отсутствии мономера.

После введения в раствор полиэфирполиуретана в глицидилметакрилате катализатора триэтиламина в количестве 1% велось наблюдение за динамикой ММР исследуемой композиции при перемешивании при 60°C в течение времени (табл. 1). Через 1 час падение средней ММ составило 23%, через 2 часа – 41%, а уже трехкратное падение наблюдалось через 3 часа.

ИК-спектры конечного продукта (раствора ПЭПУ в ГМА, прогретого при 60°C в течение 3 часов) показали снижение интенсивности полос поглощения эпоксидной и –NH– связи уретановой групп по сравнению с исходной композицией, появление полосы поглощения гидроксильной группы и смещение полосы поглощения C=O связи в более длинноволновую область. Таким образом, было показано протекание процесса расщепления ПЭПУ в ГМА в присутствии третичных аминов.

Распад макромолекул ПЭПУ при прогреве в растворе ГМА, катализируемого ТЭА, можно объяснить возможной реакцией между уретановыми группами и эпоксидом с образованием промежуточного продукта, последующим отщеплением спирта и получением оксазолидонового производного по схеме:



где R_1 и R_2 – части ПЭПУ.

Таблица 1. Молекулярные характеристики исследуемых полимеров в зависимости от условий термообработки образцов.

Образец, режим обработки	ММ, полученные с использованием детекторов			
	рефрактометрического			фотометрического
	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПЭПУ				
исходный	93	185	2,0	194
120°C 1 час	91	184	2,0	192
165°C 1 час	73	151	2,1	160
180°C 1 час	71	137	1,9	144
Раствор ПЭПУ в ГМА				
исходный	99	188	1,9	196
120°C 1 час	90,4	185	2,0	191
165°C 1 час	66	138	2,1	144
180°C 1 час	48	95	2,0	97
Раствор ПЭПУ в ГМА+1%ТЭА				
60°C 1 час	72	144	2,0	146
60°C 2 часа	56	111	2,0	108
60°C 3 часа	33	66	2,0	67

Оксазолидонсодержащий олигомер был использован для модификации акрилового адгезива Анатерм-222 с целью повышения его теплостойкости. В таблице 2 приведены результаты испытаний по определению прочностных характеристик клея на алюминиевых субстратах.

Таблица 2. Прочностные характеристики клея.

Наименование показателя	Акриловый клей Анатерм-222	Акриловый клей Анатерм-222 + оксазолидонсодержащий олигомер
1. Прочность при отслаивании, Н/м		
- при 23°C	9500	12600
- при 180°C	600	1900
2. Прочность при сдвиге, МПа		
- при 23°C	16	21
- при 180°C	4	8

При определении прочностных характеристик клеевого соединения наблюдалась повышенная теплостойкость клея при 180°C: прочность при сдвиге выросла в два раза, а прочность при отслаивании – в три раза по сравнению с исходным адгезивом, что, возможно, объясняется наличием в системе олигомерных структур с оксазолидоновым циклом, придающих полимеру улучшенную теплостойкость.

Выводы

Показана возможность протекания реакции как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных N-арилалкилуретанов с глицидилметакрилатом в присутствии катализатора триэтиламина с образованием 2-оксазолидоновых производных. Предложен способ повышения теплостойкости акриловых адгезивов с применением олигомерных структур с 2-оксазолидоновыми циклами.

Литература

1. Синеокова О.А., Хамидулова З.С., Жданова О.Г., Синеоков А.П. Термоотверждаемый структурный акриловый адгезив // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 9. С. 5–8.
2. Пат. 2544691 РФ. Термоотверждаемая акриловая клеевая композиция // Оpubл. 20.03.2015.
3. Пат. 2561967 РФ. Термоотверждаемая акриловая клеевая композиция (варианты) // Оpubл. 10.09.2015.
4. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. 2-Оксазолидоны // Успехи химии. 1983. Т. LII. № 6. С.1018–1052.
5. George Bratulescu. An Excellent Procedure for the Synthesis of Oxazolidin-2-ones // Synthesis. 2007, No. 20. pp. 3111–3112.
6. Rashmi Mohan Mathur, Kiran Prajapati and Anuradha Varshney. Synthesis and characterization of oxazolidones with improved thermal stability// Advances in Applied Science Research. 2012. 3 (5). P. 2553–2560.
7. Hamid Yeganeh, Sadegh Jamshidi, Pejman Hojati Talemi. Synthesis, characterization and properties of novel thermally stable poly(urethane-oxazolidone) elastomers//European Polymer Journal. 2006. 42. P. 1743–1754.
8. Iwakura Y., Izawa S. J. Glycidyl Ether Reactions with Urethanes and Ureas. A New Synthetic Method for 2-Oxazolidones // Org. Chem. – 1964. – V. 29, P. 379–382.
9. URL: https://www.chemsrc.com/en/cas/6935-99-5_1038094.html
10. Пайк Р., Лэмм Ф. Перспективные анаэробные и конструкционные адгезивы на основе полиэфиров, модифицированных акрилатами // Адгезивы и адгезионные соединения. – М., 1988. С. 111–119.

Получение и свойства композитов на основе полиметакрилимидов и углеродных нанотрубок

Production and properties of composites based on polymethacrylimides and carbon nanotubes

К.В. ШИРШИН^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹, О.А. КАЗАНЦЕВ²,
Э.Х. ФАТТАХОВА¹, Н.П. ШИШКИНА¹, А.П. СИВОХИН²
K.V. SHIRSHIN^{1,2}, P.V. KORNIENKO¹, O.A. KAZANTSEV²,
E.KH. FATTA KHOVA¹, N.P. SHISHKINA¹, A.P. SIVOKHIN²

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

shirshin@nicp.ru

Изучено влияние углеродных нанотрубок марки «Таунит» на кинетические параметры блочной радикальной сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты в присутствии вспенивающих агентов (система трет-бутиловый спирт – N-метилформамид). Методом термоимидизации и вспенивания сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты получены вспененные нанокompозиты на основе полиметакрилимидов, углеродных нанотрубок и мелкодисперсного оксида кремния; показано, что зависимости плотности композитов и их прочностных характеристик от содержания углеродных нанотрубок проходят через максимум.

Ключевые слова: акрилонитрил, метакриловая кислота, блочная полимеризация, термоимидизация, вспененный полиметакрилимид, композит, углеродные нанотрубки, оксид кремния

The effect of Taunit grade carbon nanotubes on the kinetic parameters of block radical copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid in the presence of foaming agents (tert-butyl alcohol – N-methylformamide system) was studied. Thermoimidization and foaming of acrylonitrile and methacrylic acid copolymers produced foamed nanocomposites based on polymethacrylimides, carbon nanotubes and finely dispersed silicon oxide. It is shown that the dependences of the density of composites and their strength characteristics on the content of carbon nanotubes pass through a maximum.

Keywords: acrylonitrile, methacrylic acid, block polymerization, thermoimidization, foamed polymethacrylimide, composite, carbon nanotubes, silicon oxide

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-49-51

Введение

Вспененные полиметакрилимиды (ПМИ), благодаря уникальному сочетанию теплостойкости и более высоких прочностных характеристик по сравнению с другими вспененными полимерами, имеющими близкую плотность, в последние десятилетия нашли применение в изготовлении многослойных деталей авиационных и космических аппаратов [1–3]. Пенoматериалы на основе ПМИ получают двухстадийным способом. На первой стадии методом блочной сополимеризации в присутствии вспенивающих агентов синтезируют сополимеры метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК) [4], акрилонитрила (АН) и МАК [5–7], терполимеры АН, МАК и акриламида (АА) [8–10]. На схеме (1) представлен используемый в данной работе вариант сополимеризации АН и МАК.

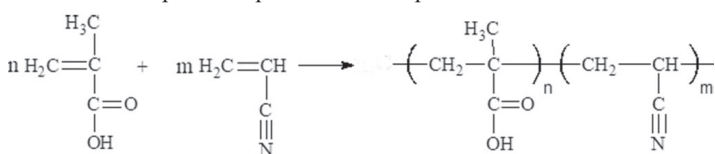


Схема 1. Синтез сополимера АН и МАК.

На второй стадии полученные сополимеры при температуре 160–230°C подвергаются внутримолекулярной или межмолекулярной имидизации, преимущественно за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных звеньев, см. схемы (2) и (3). Одновременно происходит разложение вспенивающих агентов, в результате формируются сшитые мелкоячеистые полимерные структуры закрытого типа с требуемой плотностью и характеристиками.



Схема 2. Внутримолекулярная термоимидизация сополимера АН и МАК.

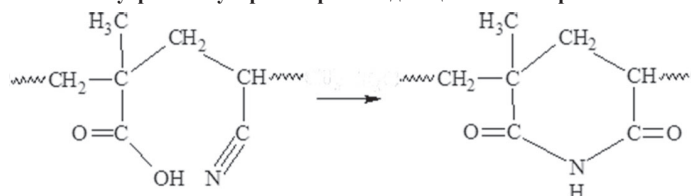


Схема 3. Межмолекулярная термоимидизация сополимера АН и МАК.

Известно, что для улучшения механической прочности и снижения горючести целевых продуктов в исходные мономерные смеси вводят нерастворимые добавки, входящие затем в состав композитного ПМИ – сульфид цинка [11], пористый графит [12], графен [13], наноразмерный оксид кремния или карбонат кальция [14], полые стеклянные шарики [15], различные силикаты – каолин, тальк, наноразмерный диоксид кремния [16]. Силикатсодержащие композиции на основе ПМИ с повышенной звукоизоляцией получены в работе [17]. Для придания вспененным ПМИ электропроводных свойств предложено проводить стадию сополимеризации МАН и МАК (1:1) в присутствии мелкодисперсных частиц графита

со средним размером 30 мкм [18]. Такой материал был предложен для изготовления внешних авиационных ламинатных конструкций с целью снижения негативного воздействия электростатических разрядов. Введение 1–3 мас. % электропроводных частиц позволило достичь требуемого уровня электрического сопротивления материала при сохранении хороших механических и термических свойств. Добавление в исходную мономерную смесь мелкодисперсной (размер частиц до 100 мкм) кварцевой муки (SiO_2) позволяет регулировать вспенивание полимеров и улучшает показатель впитываемости масел полученными вспененными ПМИ [19], а введение аэросила (высокодисперсного диоксида кремния) предложено для предотвращения седиментации других нерастворимых в мономерах неорганических компонентов [20].

При использовании для модификации свойств ПМИ не растворимых в мономерных смесях добавок одной из возникающих проблем является предотвращение их осаждения. Вариантами решения являются снижение размера частиц добавок и введение компонентов, препятствующих осаждению. В последние годы разработаны многочисленные композитные материалы на основе различных полимеров и углеродных нанотрубок (УНТ) [21–23], однако ранее не исследовались особенности синтеза содержащих УНТ нанокompозитов на основе ПМИ, полученных из сополимеров АН и МАК.

В России наиболее популярными являются промышленно выпускаемые УНТ марки «Таунит», представляющие собой многослойные нанотрубки с наружным диаметром 20–70 нм, внутренним диаметром 5–10 нм, длиной не менее 2 м [24].

Целью данной работы стало исследование особенностей блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии УНТ марки «Таунит» и последующей термомидизации сополимеров, а также оценка структуры и прочностных характеристик вспененных нанокompозитов на основе ПМИ.

Экспериментальная часть

Перед использованием исходные мономеры АН и МАК очищали перегонкой; трет-бутиловый спирт (ТБС), метилформамид (МФА), ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидикарбонат (ДПДК), УНТ марки «Таунит», мелкодисперсный оксид кремния (МОК) марки «Aerosil-812» использовали без дополнительной очистки.

Радикальную сополимеризацию АН и МАК проводили в герметичных реакционных формах при эквимольном соотношении сомономеров в присутствии заданных количеств инициатора радикальной полимеризации ДПДК, УНТ, МОК, концентрации вспенивающих агентов ТБС и МФА составляли соответственно 5 и 7% мас. Перед началом экспериментов реакционные смеси продували азотом. Формы для получения сополимеров в виде листов представляли собой два листа силикатного стекла размером 200×200×6 мм, уложенные плоскопараллельно относительно друг друга с определенным зазором. В качестве теплопроводного материала использовали поливинилхлоридную трубку ПГП-90 с наружным диаметром 5,8 мм. Для установки зазора между силикатными стеклами формы после заливки реакционной смеси использовали калибр 4,8 мм. После заливки форму помещали в водный термостат на 24 часа при температуре 30±0,5°C. Концентрация инициатора ДПДК в этих экспериментах составляла 0,2% мас, через 24 ч достигалась конверсия мономеров 85–90%. После полимеризации в водном термостате без извлечения из реакционных форм конверсия мономеров доводилась до 99,8% путем выдерживания в воздушном термостате Binder FED при температуре 100±0,5°C в течение 2 ч. После охлаждения полимер извлекался из реакционных форм в виде твердых листовых блоков.

При исследовании влияния добавок УНТ на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК (время индукции, время достижения геля-эффекта, тепловой поток) эксперименты проводили в ячейке дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH при начальной концентрации инициатора ДПДК 0,5% мас. и температуре 50±0,1°C.

Конверсию мономеров после проведения сополимеризации оценивали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием хроматографа Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой длиной 2,5 м и диаметром 3 мм, заполненной сорбентом: 8% полиэтиленгликольадипат + 2% H_3PO_4 на хромосорбе W; расход газа-носителя (азота) 40 мл/мин; температура испарителя 210°C, термостата колонок – 150°C.

Для получения пенопластов полученные после первой стадии полимеры в виде плоских сегментов размером 100×100×4 мм термообработывали на поддонах в воздушном термостате Binder FED при температуре 200±0,5°C в течение 1 ч. Плотность полученных пенопластов определяли на образцах 100×100×(5–10) мм в соответствии с ГОСТ 409-2017. Прочностные испытания образцов пенопластов проводили на разрывной машине Testometric M350-AT (силоизмерение – 100 МПа) в соответствии с ГОСТ 17370-2017 и ГОСТ 23206-2017. Микрофотографии пенопластов получали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi – S2500.

Обсуждение результатов

При проведении блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии УНТ без загущения исходной реакционной массы были получены блоки сополимеров с сильной неравномерностью распределения углеродных частиц в полимерной матрице. Это связано с низкой вязкостью исходных смесей, отсутствием перемешивания при проведении реакции в закрытых формах и длительностью реакции. Поэтому далее было использовано загущение мономерных смесей. В качестве загущающей добавки был выбран МОК. Предварительные эксперименты показали, что требуется концентрация данного загустителя 15% мас. для получения высоковязкой коллоидной мономерной системы, в которой не происходит осаждения УНТ и, как следствие, достигается хорошая равномерность их распределения в получаемых блоках сополимеров АН и МАК. Указанная концентрация МОК и была использована во всех последующих опытах.

Специальные опыты, проведенные в ячейке ДСК, показали, что введение добавок не оказывает критичного влияния на кинетику реакции.

В таблице 1 представлены данные по зависимости индукционного периода полимеризации ($\tau_{\text{инд}}$), времени достижения максимальной скорости полимеризации ($\tau_{\text{макс}}$) и значений максимального теплового потока ($V_{\text{макс}}$) от концентрации введенных УНТ.

Таблица 1 Влияние концентрации УНТ на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК.

№	Содержание УНТ, % мас	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$\tau_{\text{макс}}$, мин	$V_{\text{макс}}$, мВт/мг
1	0	35,2	34,1	0,1926
2	0,25	16,9	34,8	0,1939
3	0,50	23,0	39,8	0,1350
4	0,75	28,0	37,1	0,1859
5	1,00	42,4	46,9	0,1626
6	1,50	62,9	67,7	0,1093

При использовании небольшой концентрации УНТ (0,25% мас.) индукционный период снижается примерно в 2 раза по сравнению с базовым значением (без введения добавок), а по мере роста концентрации УНТ параметр $\tau_{\text{инд}}$ начинает возрастать и превышает базовое значение почти в 2 раза при содержании нанотрубок 1,5% мас. В этих же условиях начинает заметно возрастать и показатель $\tau_{\text{макс}}$, в то время как при меньших концентрациях он близок к базовому значению. Максимально достигаемый при полимеризации тепловой поток также резко снижается при той же концентрации УНТ (1,5% мас.). В целом, в присутствии 0,25–0,75% мас. УНТ полимеризация идет при сниженном индукционном периоде и примерно с такой же скоростью, как в отсутствие добавок нанотрубок.

Как показала электронная микроскопия, при введении до 0,5% мас УНТ в образцах композита, полученного после проведения стадии термомидизации и вспенивания, по сравнению со вспененным ПМИ, не содержащим УНТ, увеличивается доля утолщенных тяжей и ребер ячеек (рис. 1а и 1б). Это приводит к повышению плотности материала (рис. 2) и к увеличению показателей прочности при сжатии, растяжении и изгибе (рис. 3). Однако с дальнейшим увеличением содержания УНТ наблюдается значительное усиление анизотропии структуры ячеек (рис. 1в), снижение плотности материала (рис. 2) и ухудшение прочностных показателей (рис. 3). В результате зависимости плотности композитов и их прочностных характеристик от содержания УНТ проходят через максимумы, соответствующие концентрации нанотрубок 0,5% мас.

Это, вероятно, связано с ролью введенных добавок УНТ и оксида кремния как нуклеаторов при вспенивании полимеров. Эти добавки должны дополнительно удерживать прикрепляющиеся

к ним пузырьки газа в полимерной матрице. Поэтому указанные дисперсные добавки, наряду с таким фактором, как степень сшивки полимеров, влияют на структурообразование композита, в т.ч. на снижение размеров ячеек и повышение плотности материала при низких концентрациях УНТ. Однако при повышенных концентрациях нанотрубок толщина тяжей и ребер ячеек увеличивается настолько, что они удерживают газовые пузыри все большего размера. В результате резко ухудшается однородность материала, уменьшается его плотность, снижаются физико-механические характеристики.

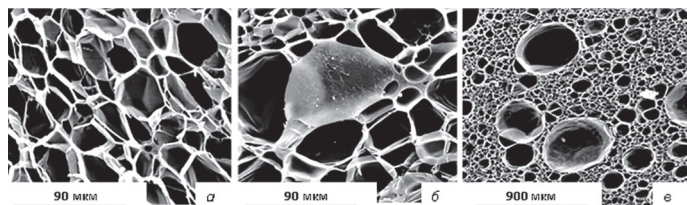


Рис. 1. Микрофотографии вспененного композита ПМИ при отсутствии УНТ (а), 0,5% мас. УНТ (б) и 1,0% мас. УНТ (в).

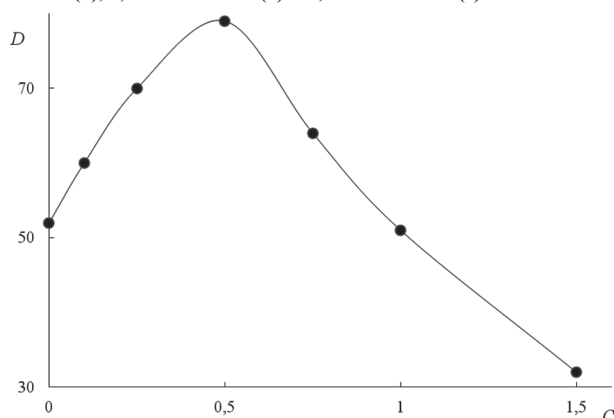


Рис. 2. Зависимость плотности D (кг/м³) полученных композитов от содержания УНТ C (% мас.).

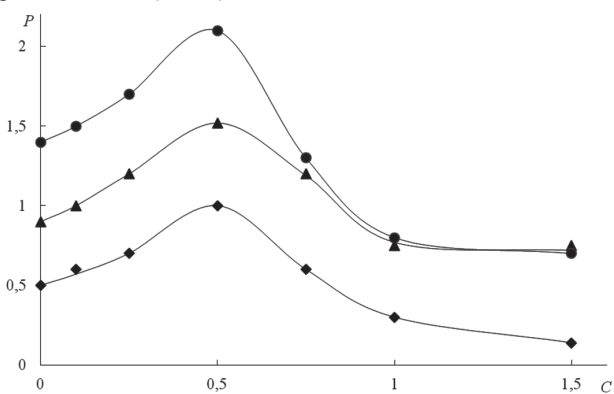


Рис. 3. Влияние содержания УНТ в композитах C (% мас.) на их показатели прочности P (МПа) при сжатии (1), при изгибе (2), при растяжении (3).

Таким образом, концентрация УНТ 0,5% мас. является максимально допустимой для получения вспененных композитов на основе ПМИ, УНТ марки «Таунит» и мелкодисперсного оксида кремния. Показано, что для равномерного распределения УНТ в полимерной матрице необходимо введение 15% мас. МОК. При таких условиях индукционный период полимеризации снижается в 2,1 раза, сополимеризация АН и МАК проходит со скоростью, близкой к полимеризации в отсутствие указанных добавок, полученные блоки сополимеров эффективно имидизируются и вспениваются в стандартных условиях, а вспененные композиты имеют более высокую плотность и прочностные характеристики по сравнению со вспененным ПМИ, полученным в аналогичных условиях без введения УНТ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности, торговли и предпринимательства Нижегородской области в рамках научного проекта №18-43-520041 р_а.

Литература

- Wang B., Shi Y., Zhou C., Li T. Failure mechanism of PMI foam core sandwich beam in bending. // *Int. J. Simul. Multisci. Des. Optim.* - 2015. - V. 6. - P. A8.
- Seibert H.F. PMI foam cores find further applications. // *Reinforced Plastics.* - 2000. - T. 44, № 1. - С. 36–38.
- Seibert H.F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures. // *Reinforced Plastics.* - 2006. - V. 50, № 1. - P. 44–48.
- Gänzler V.W., Huch P., Metzger W., Schröder G. Die polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren. // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* - 1970. - V. 11, № 1. - P. 91–108.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P., Kuznetsova A.V., Chervyakova G.N., Khokhlova T.A. The Production of Polyimide Foam Materials Based on Acrylonitrile and (Meth)Acrylic Acid. // *International Polymer Science and Technology.* - 2015. - T. 42, № 1. - С. 21–26.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Lukonin V.P. Specific Features of the Obtainment of Imide Forming Copolymers of Acrylonitrile and Methacrylic Acid in Concentrated Solutions of N-Substituted Amides. // *Polymer Science, Series B.* - 2018. - V. 60, № 5. - P. 549–554.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid. // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2012. - V. 85, № 11. - P. 1748–1752.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers. // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2013. - T. 86, № 1. - С. 87–91.
- Liu T.-M., Zhang G.-C., Liang G.-Z., Chen T., Zhang C. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam. // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2007. - V. 106, № 3. - P. 1462–1469.
- Chen T., Zhang G., Zhao X. Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam plastics. // *J. Polym. Res.* - 2010. - T. 17, № 2. - С. 171–181.
- Патент US20050090568A1 / Stein P., Geyer W., Barthel T.; опублик. 28.04.2005.
- Патент DE10052239 (A1) / Servaty S., Stein P., Barthel T., Geyer W.; опублик. 02.05.2002.
- Патент CN103524968 (A) / Lu P., Wei T., Zhao Q.; опублик. 22.01.2014.
- Патент CN101289565 (A) / Yimin C.; опублик. 22.10.2008.
- Патент CN101974191 (A) / Pingcai L.; опублик. 16.02.2011.
- Zhang Z., Xu M., Li B. Preparation and characterization of polymethacrylimide/silicate foam. // *Polym. Adv. Technol.* - 2018. - V. 29, № 12. - P. 2982–2991.
- Peng L.G., Zhang G.C., Yu X.G., Li Y. Preparation and Low Frequency Sound Absorption Properties of Silicate Composite Material. // *Advanced Materials Research.* - 2012. - V. 482–484. - P. 1338–1342.
- Патент US4996109 (A) / Krieg M., Rau N., Ude W.; опублик. 26.02.1991.
- Патент DE10212235 (A1) / Stein P., Geyer W., Barthel T., Seibert H., Maier L., Jahn T.; опублик. 02.10.2003.
- Патент RU2003131190 (A) / Брайтвизер Ф.К., Штайн П., Гайер В., Бартель Т.; опублик. 10.05.2005.
- Кондрашов С.В., Гуляева А.Г., Шашкеев К.А., et al. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок. // *Труды ВИАМ.* - 2016. - № 2. - С. 81–93.
- Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьяничик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ. // *Труды ВИАМ.* - 2016. - № 3. - С. 377–387.
- Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учебное пособие М.: Университетская книга, 2011. - 150 с.
- Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал Таунит – структура, свойства, производство и применение. // *Перспективные материалы.* - 2007. - № 3. - С. 5–9.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: physico-mechanical and thermal properties

A.B. САМОЯДОВ¹, E.B. КАЛУГИНА², B.B. БИТТ²

A.V. SAMORYADOV¹, E.V. KALUGINA², V.V. BITT²

¹ Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», г. Подольск, РФ

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, РФ

¹ Termoran, LLC, Podolsk

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследованы термические, физико-механические, электро- и теплофизические свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов, установлен температурный диапазон эксплуатации изделий из этих материалов.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термостойкость, релаксация, температурный интервал эксплуатации изделий

Thermal, physico-mechanical, electro- and thermophysical properties of glass fiber filled Polyphenylene sulfides are investigated, the temperature range of products from these materials is established.

Keywords: glass fiber filled Polyphenylene sulfide, thermostability, relaxation, temperature range of operation of products

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56

Мировой тенденцией современной индустрии пластмасс является применение композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов. Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость предопределили бурное развитие композиционных материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) [1–4], особенно в Юго-Восточной Азии, где темпы роста составляют 30–40% в год. В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 20 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona), Tedur (Albis Plastics), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Supes (GE Plastics) и др., а количество марок превышает 100 наименований [4–6].

В данной статье представлены результаты исследований основных свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018, разработанных ООО «Терморан» совместно с ООО «НПП «Полипластик», производство которых освоено с 2018 г. Обе марки материала производятся неокрашенными или окрашенными в массу в черный цвет.

Материал марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 представляет собой высокопрочный стеклонаполненный полифениленсульфид, а марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП – его ударопрочный аналог. Материалы ТЕРМОРАН™ являются термопластичными конструкционными материалами, имеющими высокий уровень физико-

Таблица 1. Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП.

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытаний	Значение параметра для марки	
			ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП
Физико-механические характеристики				
1	Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	205	186
2	Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	15960	14500
3	Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	291	278
4	Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	14100	12620
5	Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (23°С) в ребро, кДж/м²	ГОСТ 4647	53,0	63,0
6	Водопоглощение за 24 часа, %	ГОСТ 4650	0,02	0,02
7	Плотность, г/см³	ГОСТ 15139	1,65	1,60
Электрофизические характеристики				
8	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	6·10¹⁶	6·10¹⁶
9	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	4·10¹⁶	10¹⁶
10	Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	28	32
11	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10⁶ Гц	ГОСТ 22372	0,0024	0,0026
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10⁶ Гц	ГОСТ 22372	4,0	3,9
Теплофизические характеристики				
13	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	271	265
14	Коэффициент линейного теплового расширения, град⁻¹	ГОСТ 32618.2	14·10⁻⁶	15·10⁻⁶
15	Теплопроводность, Вт/м·К	ISO 2207-2	0,36	0,35
16	Стойкость к горению (категория)	ГОСТ 28157	ПВ-0	ПВ-0
17	Стойкость к воздействию нагретой проволоки	ГОСТ 27483	960	960

механических, электро- и теплофизических свойств (таблица 1), которые предназначены для изготовления методом литья под давлением деталей конструкционного, электротехнического и общего назначения, применяемых в изделиях аэрокосмической, специальной, электронной, электротехнической, машиностроительной и др. видов техники.

По комплексу свойств материалы ТЕРМОРАН™ не уступают лучшим мировым аналогам, наиболее близкими из которых являются стеклонаполненные полифениленсульфиды марок FORTRON 1140L4 (Celanese, Ticona, США, Германия), PPS FZ-2140 (DIC Co., Япония), Torelina A504X90 и A674V2 (Toray, Япония), Ryton R-4 и R-4XT (Solvay, США), Durafide 1140A4 (Polyplastics, Япония) и др.

Термические свойства

Как видно из данных термогравиметрического анализа (ТГА), проведенного на приборе TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 (скорость подъема температуры 10°C/мин, в воздушной среде), температура начала потери массы стеклонаполненным полифениленсульфидом марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40, определенная по методу касательных согласно ГОСТ Р 56721 (ИСО11358-1:2014), составляет 483°C (рис. 1). Характер термоокислительной деструкции двухстадийный: на первой стадии в интервале температур 410–600°C потери массы составляют порядка 25%, на второй стадии разложения от 600 до 700°C массовые потери составляют около 35% в результате деструкции основной полимерной цепи и конденсированных продуктов, а при температурах выше 700°C формируется коксовый остаток, равный содержанию наполнителя в материале (40 мас.%).

Стеклонаполненный полифениленсульфид марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП характеризуется меньшей термостойкостью: температура начала потери массы отмечена при 420°C, что объясняется наличием в рецептуре менее термостойкого, по сравнению с полифениленсульфидом, сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпоксигруппы. По этой же причине деструкция полимерного композиционного материала протекает в три стадии – на первой стадии происходит деструкция сополимера этилена.

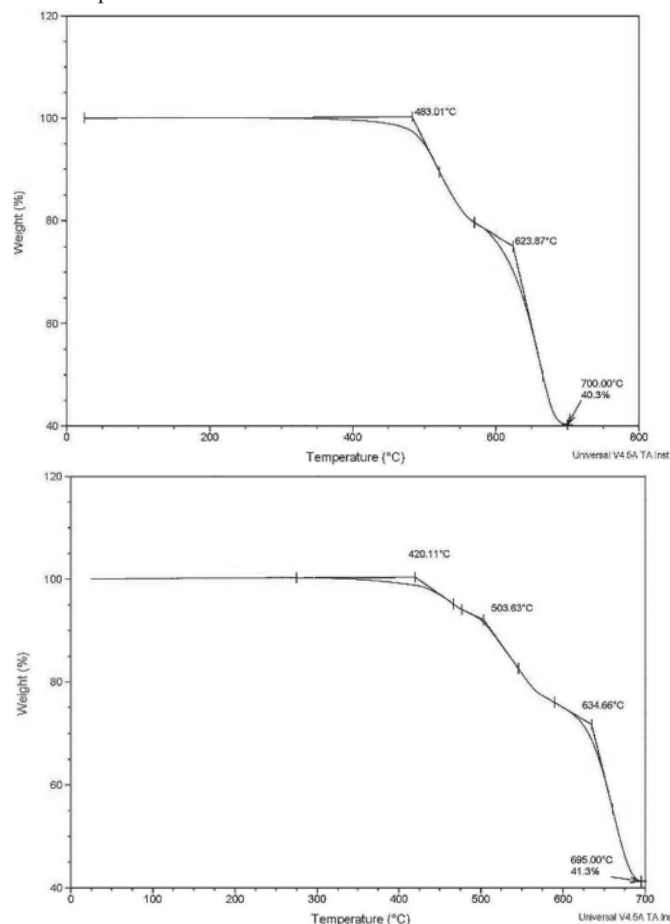


Рис. 1. ТГА полифениленсульфида стеклонаполненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (наверху) и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (внизу).

Температуры плавления, кристаллизации и стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 6000 фирмы Perkin Elmer по методикам, описанным в ГОСТ 55134 (ISO 11357-1:2009) и ГОСТ Р 55135 (ISO 11357-2:1999).

ДСК-термограммы (скорость подъема температуры 10°C/мин.) материалов обеих марок достаточно схожи между собой (рис. 2): на кривых фиксируются два эндотермических эффекта. Плавление ПФС обеих марок сопровождается интенсивным эндотермическим эффектом при 260–290°C. Пик плавления ($T_{пл}$) ПФС представляет собой фазовый переход 1-го рода – температура, при которой полимер переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Температура плавления кристаллитов ПФС является максимально (теоретически) допустимой температурой использования материала на основе данного полимера.

Незначительные различия наблюдаются в низкотемпературной области: в диапазоне 90–100°C в композиции марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 наблюдается характерная ступень фазового перехода 2-го рода, связанная с «размораживанием» сегментальной подвижности и переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние – температура стеклования ($T_g = 98^\circ\text{C}$). В ударопрочной композиции марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП ступень стеклования перекрывается эндотермическим пиком плавления сополимера этилена ($T_{пл} = 93,6^\circ\text{C}$).

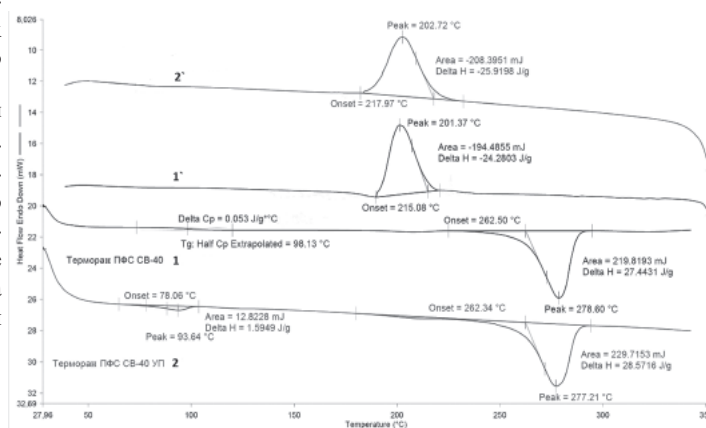


Рис. 2. ДСК-термограммы полифениленсульфида стеклонаполненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1 и 1') и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (2 и 2').

Интенсивный экзотермический пик на ДСК-термограммах при охлаждении расплава материала обеих марок при 230–200°C обусловлен кристаллизацией полимера (температура перехода полимера из вязкотекучего в высокоэластическое состояние).

Температуры фазовых и релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments (скорость подъема температуры 5°C/мин.): на образец с частотой 1 Гц прикладывается синусоидальная деформация, составляющая 0,03% от прочности при сдвиге материала образца, т.е. деформация, не приводящая к какому-либо изменению анализируемого материала. Данный метод позволяет рассчитать следующие величины [7]: модуль накопления (упругая составляющая) G' (линия 1 на рис. 3), модуль потерь (вязкоэластическая составляющая) G'' (линия 2 на рис. 3), пропорциональный преобразованной в тепловую и необратимо потерянной энергии, и тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$) – линия 3 на рис. 3, определяемый как отношение величин модулей G'' к G' , т.е. отношение диссипированной к запасенной энергии. Наличие максимума зависимости $\tan \delta$ от температуры свидетельствует о наличии релаксационного и/или фазового перехода.

Как видно из данных ДМА образцов материала (рис. 3), модуль накопления G' (линия 1) образца остается неизменным до температуры ~90°C, несколько снижается в области 100–150°C, а затем стабилизируется вплоть до 250°C. Такой характер изменения модуля накопления, а также модуля потерь (2) и тангенса угла механических потерь (3) соответствует фазовому переходу (стеклованию) полифениленсульфида и хорошо коррелирует с данными ДСК.

В области низких температур вплоть до минус 196°C на кривых ДМА отсутствуют какие-либо перегибы (отклонения),

характерные для релаксационных переходов, что должно обеспечить возможность использования материала при очень низких температурах. Проведенные с положительным результатом испытания изделия с корпусом из материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 показали, что он обеспечил надежное функционирование и работоспособность изделия при температуре жидкого азота (минус 196°C).

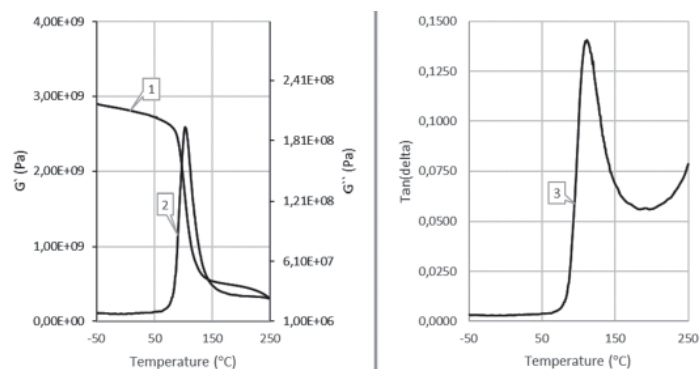


Рис. 3. Результаты ДМА стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1 – G' , 2 – G'' , 3 – $\tan\delta$).

Полученные результаты хорошо дополняются данными ДМА в режиме кручения (рис. 4): частота 20 Гц, величина деформации образца 0,04%.

Из результатов ТГА, ДСК и ДМА исследований следует, что полимерная матрица материала марки ТЕРМОРАН™ относится к частично-кристаллическим полимерам и имеет следующие температурные (тепловые) показатели:

- термостойкость (температура начала разложения в воздушной среде) – более 420°C;
- температурная область стеклования (T_g) – 85–135°C;
- температурная область кристаллизации – 230–200°C;
- температурная область плавления кристаллитов – 260–290°C.

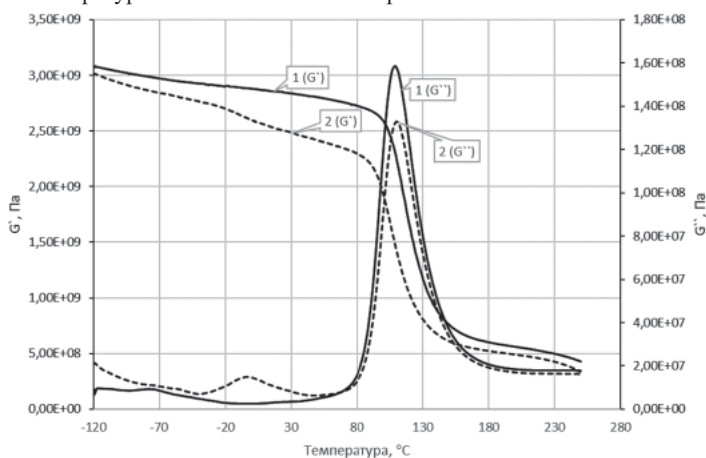


Рис. 4. Результаты ДМА стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1) и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (2).

Температурная область работоспособности

Область работоспособности материала определяли по методу Слонимского – Аскадского по ГОСТ 9.715: релаксация напряжения в образце материала измерялась при постоянной начальной деформации сжатия и непрерывном росте температуры с заданной скоростью 2°C/мин. В результате теплового расширения в неподвижно закрепленном образце возникают напряжения, возрастающие по мере роста температуры, но при достижении температуры фазовых переходов полимера напряжения начинают быстро релаксировать и снижаются.

Сплошная линия, проведенная по точкам этих максимумов, ограничивает область напряжений и температур, в которой материал способен работать как физически твердое тело, т.е. область работоспособности материала.

Как видно из рис. 5, первые максимумы на кривых неизоотермической релаксации напряжения материала появляются при сравнительно низких температурах (от отрицательных температур до 90–100°C), но высоких механических напряжениях (рис. 5).

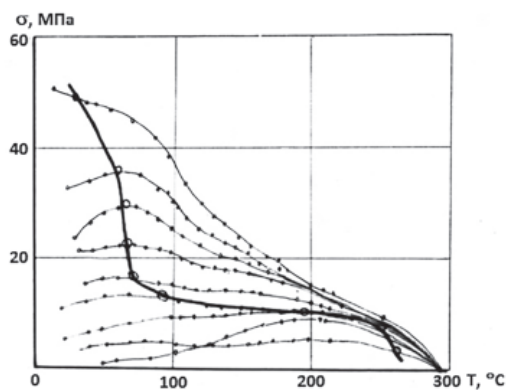


Рис. 5. Область работоспособности полифениленсульфида стеклонеполненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40.

С дальнейшим ростом температуры в области более низких напряжений появляется новый максимум, что характерно для частично-кристаллических полимеров, и еще одна область работоспособности (от 100 до 260–270°C), в которой имеет место стабилизация прилагаемых напряжений и отсутствие релаксационных процессов: сохранение формы образца при нагрузках 10–15 МПа обусловлено кристаллической фазой ПФС, при плавлении которой происходит полная релаксация прилагаемых напряжений, т.е. переход полимера из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды имеют высокий показатель теплостойкости при изгибе, который по ГОСТ 12021 (ИСО 75–1,2) при нагрузке 1,8 МПа составляет не менее 265 и 260°C для марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП соответственно, что обеспечивает возможность длительной эксплуатации изделий до 240°C и кратковременно – до 270°C.

Таким образом, из приведенных выше данных можно сделать вывод, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей и образцов из стеклонеполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ составляет от минус 196 до примерно 90–100°C, а при небольших нагрузках или в отсутствие таковых – практически до температуры плавления кристаллической фазы полимера.

Физико-механические свойства

Показатели прочностных характеристик материалов обеих марок в широком интервале температур приведены в таблице 2, из которой видно, что материалы обеих марок имеют идентичные закономерности изменения свойств от температуры испытаний: в области низких температур возрастает жесткость и прочность, а с повышением температуры испытаний повышается эластичность материала.

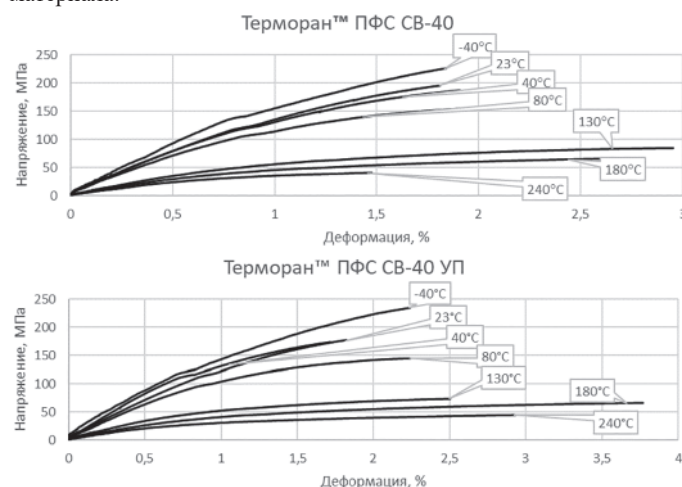


Рис. 6. Кривые «напряжение–деформация» стеклонеполненного полифениленсульфида марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП.

Модуль упругости при растяжении (E_p), прочность при разрыве (σ_{pp}) и относительное удлинение при растяжении (ϵ_{pp}) материала при разных температурах определяли на испытательной разрывной машине модели Z050 фирмы Zwick/Roell по ГОСТ 11262 (ISO 527 и ISO 178): скорость движения траверсы разрывной машины

Таблица 2. Свойства стеклонеполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ при различных температурах.

Температура испытаний, °C	Значения параметров для марки материала					
	ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40			ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП		
	E_p , МПа	σ_{pp} , МПа	ε_{pp} , %	E_p , МПа	σ_{pp} , МПа	ε_{pp} , %
–60	20013	234	1,88	18525	232	1,90
–40	18633	218	1,90	17640	211	2,07
0	16851	202	1,90	15342	196	1,93
23	15670	200	1,88	13247	185	1,99
40	15294	189	1,92	14381	179	1,91
80	14386	157	1,95	12794	144	2,11
130	6869	85,5	2,91	6140	79,5	3,19
180	5604	66,4	2,77	5176	66,1	3,79
200	5174	58,2	3,11	4866	57,8	3,90
240	4716	40,1	1,42	4472	43,0	2,43

(5,0±1,0) мм/мин., интервал определения модуля упругости – 0,05–0,25%, расчет относительного удлинения – с помощью экстензометров.

Разрушение материала при растяжении хрупкое при малых величинах деформации, что характерно для наполненных полимерных композиционных материалов: кривые «напряжение–деформация» обеих марок материала приведены на рис. 6.

Электрофизические свойства

Стеклонаполненные полифениленсульфиды марки ТЕРМОРАН™ обладают прекрасными электроизоляционными свойствами (таблица 1), которые сохраняются во всем диапазоне температур эксплуатации.

Электрическая прочность материалов составляет от 27 до 34 кВ/мм, что выше аналогичного показателя для широко применяемых конструкционных термопластов, и практически не изменяется при повышении температуры до 220°C.

Удельное объемное электрическое сопротивление при нормальных условиях составляет 10^{15} – 10^{16} Ом·см, но с повышением температуры выше температуры стеклования снижается примерно на два порядка.

Диэлектрическая проницаемость практически не зависит от температуры и составляет 3,5–4,5.

Тангенс угла диэлектрических потерь при нормальных условиях составляет 0,002–0,003 при частоте 10^6 Гц, но имеет тенденцию к росту при уменьшении частоты и повышении температуры испытаний.

Теплофизические свойства

Теплопроводность материала, измеренная по ГОСТ 23630.2, составляет 0,36 и 0,35 Вт/м·К для марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП, соответственно и незначительно повышается при нагревании до 230–240°C.

Коэффициент линейного теплового расширения определяли по ГОСТ 32618-2 (ISO 11359-2:1999) на приборе TMA Q400ЕМ фирмы TA Instruments.

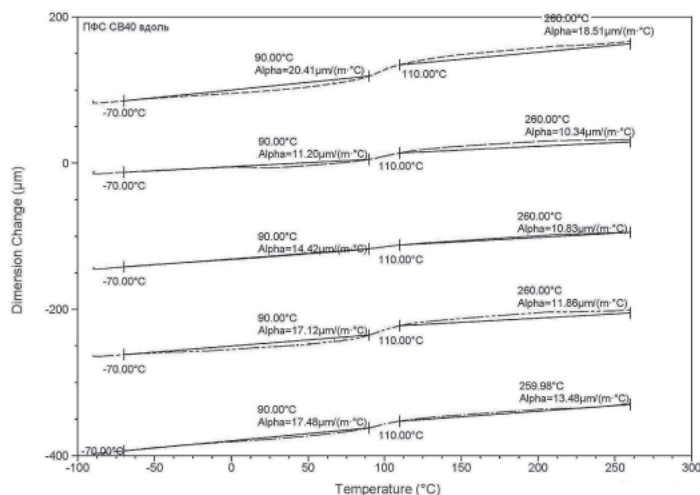


Рис. 7. Зависимость КЛТР стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 от температуры.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок в широком температурном диапазоне имеют достаточно низкий и стабильный показатель коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР), что обеспечивает получение прочных и герметичных армированных металлической арматурой конструкций из данного материала. Небольшой перегиб в диапазоне 90–110°C на термомеханической кривой (рис. 7) соответствует области стеклования ПФС.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП являются негорючими материалами ввиду природной негорючести полимерной матрицы (кислородный индекс полифениленсульфида равен 44) без введения замедлителей горения (антипиренов) и имеют высшую категорию стойкости пластмасс к горению (таблица 1) – категория ПВ-0 по ГОСТ 28157 (V-0 по UL 94).

Испытаниями на пожароопасность по ГОСТ 27483 (МЭК 695-2-1-80) установлена стойкость к воздействию нагретой проволоки в 960°C (таблица 1), что позволяет использовать материалы марки ТЕРМОРАН™ для оборудования под постоянной нагрузкой для эксплуатации в жестких условиях.

Влаго- и водопоглощение

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок относятся к гидрофобным материалам и характеризуются очень низким влагопоглощением, составляющим 0,02 мас.% после 24-часовой выдержки в воде при комнатной температуре (таблица 1).

Испытания материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на влагостойкость, проведенные по ГОСТ 10315 выдержкой стандартных образцов (диски диаметром (50±2) мм и толщиной (3,0±0,2) мм), изготовленных методом литья под давлением, в климатической камере в атмосфере воздуха с относительной влажностью (93±2)% при температуре (23±2)°C показали (таблица 3), что геометрические размеры и масса образцов в результате экспозиции в течение 12 месяцев практически не изменились: изменение массы составляет всего 0,032%, а линейных размеров – не превышает 0,025%.

Испытания на водостойкость проводились в дистиллированной воде при температуре (23±0,5)°C.

В процессе испытаний контролировали габаритные размеры и массу образцов по методикам ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 404-1) и ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 406-1) соответственно.

Результаты испытаний на водостойкость (ГОСТ 10315) показали (таблица 4), что изменения геометрических размеров и массы стандартных образцов стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 после годичной выдержки в дистиллированной воде при температуре (23±0,5)°C не превышают требований КД для высокоточных деталей (класс f по ГОСТ 30893.1-2002).

Анализ вышеприведенных результатов исследований показал, что разработанные и освоённые в производстве стеклонеполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 с ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП имеют высокий уровень прочностных, тепло- и электрофизических свойств, обладают высокой термической устойчивостью, негорючестью, абсолютной гидрофобностью, пожаростойкостью, способны эксплуатироваться в широком диапазоне температур, т.е. являются перспективными полимерными материалами для применения в изделиях различных областей техники.

Таблица 3. Результаты испытаний материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на влагостойкость.

Наименование параметра, единица измерения	Метод испытаний	Значение параметра в процессе испытаний, месяцы											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
изменение массы образца, %	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 406-1)	0,020	0,025	0,028	0,027	0,030	0,028	0,025	0,030	0,034	0,034	0,030	0,032
Изменение размера образца, %: - по направлению течения расплава; - поперек течения расплава	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 404-1)	0,020	0,020	0,020	0,020	0,025	0,020	0,020	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
		0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

Таблица 4. Результаты испытаний материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на водостойкость.

Наименование параметра, единица измерения	Метод испытаний	Значение параметра в процессе испытаний, месяцы											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Изменение массы образца, %	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 406-1)	0,038	0,047	0,052	0,067	0,065	0,066	0,068	0,071	0,078	0,082	0,083	0,080
Изменение размера образца, %: - по направлению течения расплава; - поперек течения расплава	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 404-1)	0,020	0,030	0,030	0,035	0,035	0,030	0,030	0,035	0,036	0,035	0,036	0,038
		0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.
3. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. – № 2. – С. 40–44.
4. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. – 2013. – № 10(109). – С. 24–30.
5. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / www.barvinsky.ru.
6. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru.
7. Грэлльман В., Сэйдлер С. Испытания пластмасс. – М. : НОТ, 2010. – 720 с.

**Влияние модификаторов различной химической природы
на эксплуатационные свойства эпоксисинтетических связующих
для композитов на основе волокон из СВМПЭ**

**Influence of modifiers of different chemical nature on the performance
properties of epoxy binders for composites based on fibers from UHMWPE**

*Е.А. БЕЛЯЕВА¹, А.Ф. КОСОЛАПОВ¹, В.С. ОСИПЧИК², Т.П. КРАВЧЕНКО²,
С.В. ШАЦКИЙ², Е.С. АНАНЬЕВА³, А.Н. БЛАЗНОВ⁴*

*E.A. BELYAEVA¹, A.F. KOSOLAPOV¹, V.S. OSIPCHYK², T.P. KRAVCHENKO²,
S.V. SHATSKY², E.S. ANAN'EVA³, A.N. BLAZNOV⁴*

¹ АО «НПО Стеклопластик», Андреевка, Московская область

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

³ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

⁴ ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск

¹ Stekloplastic, Russia, Andreevka, Moscow region

² Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

³ Polzunov Altai State Technical University, Russia, Altai region, Barnaul

⁴ Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Altai region, Biysk

kravchenkopolimer@gmail.com

Разработаны технологичные в приготовлении и переработке модифицированные эпоксидные связующие низкотемпературного отверждения, обеспечивающие в органокомпозите максимально возможную реализацию свойств СВМПЭ-волокон. Показана структурно-кинетическая роль модификаторов различной химической природы для регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных связующих, отверждающихся в диапазоне температур 20–95°C.

Ключевые слова: высокопрочное волокно, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), эпоксидные связующие, модификаторы, наночастицы углеродного и силикатного типов

The modified, technologically advanced in preparation and processing, low-temperature curing epoxy binders have been developed. They ensure the maximum possible realization of the properties of UHMWPE fibers in the organic composite. The structural-kinetic role of modifiers of various chemical nature to control the performance properties of epoxy binders cured in the temperature range 20–95°C is shown.

Keywords: high strength fiber, ultra high molecular weight polyethylene, epoxy binders, modifiers, carbon and silicate type nanoparticles

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-57-61

Введение

Ведущие страны мира в последние 18–20 лет широко занимаются разработкой композитов на основе легких (0,97 г/см³) высокопрочных высокомолекулярных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для высокотехнологичных отраслей современной техники, в которых вес конструкций имеет приоритетное значение.

Повышенный интерес к СВМПЭ-волокнам объясняется наличием у них уникального сочетания свойств [1], которое предоставляет возможность создания одного класса легкого композита для элементов высокотехнологичной техники, к которым предъявляются требования не только достаточной конструкционной прочности, но и высоких электрофизических показателей, а также стойкости к ударным нагрузкам.

За рубежом уже разработаны и применяются десятки видов изделий и конструкций общепромышленного и специального назначения на основе СВМПЭ-волокон голландского, американского, японского и китайского производства. Спектр применений СВМПЭ-композитов широк [1, 2].

Однако создание конкурентоспособных СВМПЭ-композитов существенно затруднено основным недостатком этих волокон – низким уровнем их адгезии ко всем термореактивным полимерным матрицам [3], что до сих пор не позволяет реализовать характеристики СВМПЭ-волокон в композитах для промышленного производства.

В этой связи для получения качественных СВМПЭ-композитов необходимо прежде всего решить следующие задачи: разработка методов модификации поверхности армирующих наполнителей (АН) из СВМПЭ-волокна для достижения оптимального адгезионного взаимодействия на границе раздела АН–ПМ (полимерный материал); разработка высокопрочных полимерных материалов с температурой отверждения в пределах от 20±2°C до 95±5°C (низкотемпературное отверждение – НТО), поскольку при температуре выше 100°C аморфно-кристаллическая структура СВМПЭ-волокон претерпевает необратимые изменения и они теряют свои уникальные свойства.

Исследования по первой проблеме представлены в ряде работ [2–6]. В данной работе представлены исследования по разработке эпоксидных связующих (ЭС) для СВМПЭ-композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основных ПМ исследовали составы на основе широко доступного эпоксианового олигомера ЭД-20, отвердителей холодного и умеренного отверждения и модификаторов различной химической природы, включая наночастицы углеродного и силикатного типов.

В качестве базовых связующих, отверждаемых при комнатной температуре, использовали системы ЭД-20 с классическим отвердителем алифатическим амином ПЭПА и отвердителем «Арамин», представляющим собой модифицированный ароматический амин производства АО «НПО Стеклопластик».

Выбор отвердителя «Арамин» обусловлен тем, что эпоксидные композиции, отвержденные ароматическими аминами, обладают существенно более высокими физико-механическими показателями по сравнению с алифатическими аминами. Это связано с введением в сетчатую структуру ароматических циклов, увеличивающих внутрицепную и межцепную жесткость сетчатого полимера, что приводит к увеличению масштаба кинетических единиц сегментального движения и, соответственно, к росту диссипативных свойств матрицы, следствием чего является повышение как когезионной, так и адгезионной прочности эпоксиаминных композиций. Особенностью отверждения эпоксидных композиций является одновременное протекание и взаимоусиление процессов химического и физического пространственного структурирования. Следовательно, в целом адгезионные и когезионные свойства эпоксидных композиций определяются как химическим взаимодействием функциональных групп смолы и отвердителя, так и межмолекулярным взаимодействием (ММВ) за счет сил физической природы (водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы и др.), причем ММВ тем сильнее, чем больше в составе композиции высокополярных групп. В отвердителе «Арамин», помимо NH_2 -функциональных групп, присутствует большое количество высокополярных сложноэфирных, карбоксильных, гидроксильных групп, что, в соответствии с вышеизложенным, позволяет ожидать повышенное ММВ не только за счет химических, но и вышеуказанных физических связей. В качестве базового связующего умеренного отверждения ($95 \pm 5^\circ\text{C}$) использовали систему ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического амина – изофарондиамина.

Критериями оценки являлись: прочность и относительное удлинение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262); ударная вязкость по Шарпи, kJ/m^2 (ГОСТ 4647); работа разрушения (ASTM D 882-95A); трещиностойкость или вязкость разрушения, характеризуемая коэффициентами: K – коэффициент интенсивности напряжений, МПа/м, G – коэффициент скорости высвобождения энергии деформации, kJ/m^2 (ASTM D 50); водопоглощение за 24 часа, % (ГОСТ 4650-80); межслойный сдвиг ($\tau_{\text{сдв}}$), МПа (РД 50-675-88).

Структуру эпоксидных связующих до и после наномодификации изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии.

Процесс отверждения связующих изучали методами ротационной сканирующей вискозиметрии и термомеханическими методами. Степень завершенности процесса отверждения также изучали термомеханическими методами, включая дифференциально-сканирующую калориметрию и экстракцию в ацетоне.

Обсуждение результатов

Модификацию базовых связующих холодного отверждения проводили поочередно пластификаторами и флексибилизаторами: ЭДОС (смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров), Лапролат-803 (олигоэфирциклокарбонат), СКУ-ПФЛ-100 (форполимеруретановый) и ДЭГ-1 (эпоксициклический диэтиленгликоль), а также наночастицами углеродного и силикатного типов при их различном соотношении.

Образцы для оценки эксплуатационных свойств ЭС изготавливали методом свободной заливки в специальных металлических формах и отверждали при комнатной температуре в течение 4 ± 1 суток.

Модификация базового связующего ЭД-20 + Арамин

На рисунке 1 представлено влияние пластификатора ЭДОС на прочностные, технологические свойства связующего ЭД-20 + Арамин, а также на параметры процесса его отверждения.

Процесс отверждения контролировали калориметрически с помощью калориметра Кальве ЭК-5 конструкции ИПХФ РАН. Контроли-

руемые параметры: время достижения нулевой скорости отверждения, часы; предельная теплота отверждения – Q_∞ , ккал/моль.

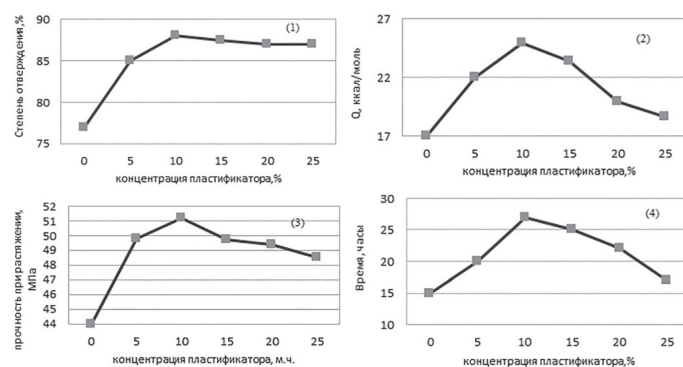


Рис. 1. Зависимость степени отверждения (1), предельной выделившейся теплоты Q_∞ при отверждении (2), прочности при растяжении (3) и времени достижения нулевой скорости отверждения τ_0 (4) связующего ЭД-20 + Арамин от концентрации добавок пластификатора ЭДОС, м.ч.

Как видно из рисунка 1, прочностные и технологические показатели связующего ЭД-20 + Арамин в зависимости от добавок пластификатора ЭДОС (кривые 1, 3), а также параметры процесса отверждения (кривые 2, 4) достигают максимума в одной и той же области концентраций ЭДОСа (~ 10%).

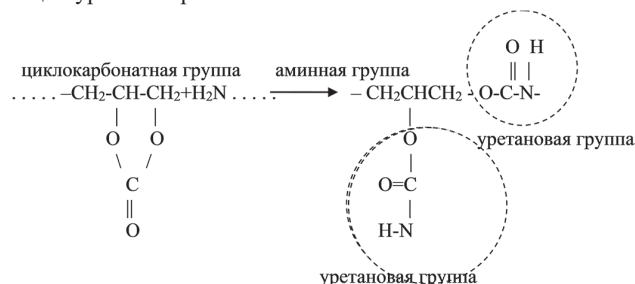
Такой характер изменения указанных параметров свидетельствует о том, что наблюдаемое упрочнение связующего вызвано ростом степени его отверждения. Действительно, как известно [7], в случае низкотемпературного отверждения (НТО) в момент достижения отверждаемой композицией температуры стеклования, равной температуре отверждения, наблюдается резкое снижение скорости взаимодействия функциональных групп композиции.

Пластификатор, снижая вязкость связующего, повышает молекулярную подвижность, вызывает понижение текущей температуры стеклования композиции, приводя к тому, что физическое торможение (стеклование) процесса отверждения наступает позднее и при более высоких степенях превращения функциональных групп за счет образования более плотной упаковки сетчатого полимера, что и подтверждается возросшими значениями σ_p .

Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о замедлении процесса отверждения эпоксидных связующих в присутствии пластификаторов, которые способствуют достижению более высокой конверсии функциональных групп.

Введение в базовое связующее ЭД-20 + Арамин модификаторов ДЭГ-1, Лапролат-803 и СКУ-ПФЛ-100 также приводит к существенным изменениям его свойств, а именно: с увеличением содержания модификаторов значения σ_p и $\tau_{\text{сдв}}$ проходят через максимум в области концентраций 10–20 м.ч., причем повышение прочностных показателей для связующих с Лапролатом-803 и СКУ-ПФЛ-100 ($\sigma_p = 56$ –57 МПа и $\tau_{\text{сдв}} = 13$ –14 МПа) более существенно (на 27–30%) по сравнению со связующим, модифицированным ДЭГ-1 (20–22%).

Это явление связано, по-видимому, с введением в эпоксиаминное связующее высокополярных уретановых фрагментов с повышенной когезией, при этом в случае олигоэфирциклокарбонатов они вводятся безизоцианатным экологически чистым методом по реакции уретанообразования:



По совокупности полученных преимуществ в качестве основного модификатора связующих холодного отверждения для СВМПЭ-композиций выбран Лапролат-803.

При исследовании влияния нанодобавок углеродного и силикатного типов на свойства эпоксидных связующих холодного отверждения равномерность (обязательное условие успешного

наномодифицирования) распределения углеродных нанодобавок (фуллеренов и УДАГ-С) обеспечивали ультразвуковой обработкой смоляной части связующего с помощью ультразвукового диспергатора И100/6-4 с предварительно установленной оптимальной мощностью воздействия ультразвука в пределах 25–30 кВт/м² в течение 20 минут.

Равномерность распределения силикатного наномодификатора Таркосила Т-150 обеспечивали по специально разработанному способу – растворением его в смоляной части связующего при температуре 80°C и интенсивном перемешивании в течение 35–40 минут.

Результаты исследований по влиянию трех указанных видов наночастиц на свойства связующего ЭД-20 + Арамин, модифицированного Лапролатом-803 (без модификатора состав ЭД-20 + Арамин нетехнологичен из-за высокой вязкости обоих компонентов), отвержденного при комнатной температуре в течение 4±1 суток, показали, что в диапазоне содержания наночастиц от 0,2 до 1,5% масс.ч. существенного изменения ни прочностных, ни адгезионных свойств связующего не происходит: наибольшее превышение показателей σ_p и $\tau_{сдв}$ составляет ~10% в диапазоне концентраций 0,8–1,2 % масс.ч., что практически находится в пределах погрешности. Однако для композитов на основе тканей из СВМПЭ-волокна нельзя пренебрегать даже таким незначительным (~10%) повышением адгезии.

По совокупности данных оптимальным вариантом выбран ультрадисперсный силикатный порошок Таркосил-150 как более технологичный и дешевый наномодификатор, а по эффективности не уступающий углеродным вариантам. Для этого связующего исследована временная зависимость вязкости от количественного содержания Таркосила Т-150 (рис. 2).

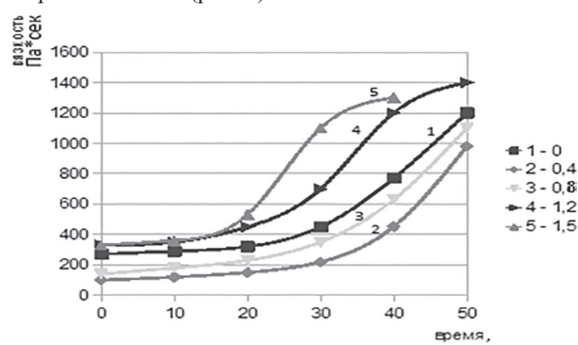


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения связующего на основе ЭД-20 + Арамин, наполненного силикатным наномодификатором «Таркосил-150» в процентном соотношении: 1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 1,5.

Как видно из рисунка 2, малое количество добавок замедляет процесс отверждения, а большое (1,2 м.ч. и более) его ускоряет. Действительно, возрастание вязкости связующих до значений, максимально возможных для переработки (1000–1200 Па·сек), при малых добавках Т-150 проходит за 50 и более минут (кривые 2, 3), а при больших (1,2 м.ч. и более) – за 30–37 минут (кривые 4, 5). Этот факт дает возможность регулировать продолжительность технологического процесса изготовления композита практически без изменения свойств конечного продукта.

Модификация базового связующего ЭД-20 + ПЭПА

Аналогичные исследования проведены с использованием связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА. Установлены основные отличия между связующими с отвердителями «Арамин» и ПЭПА, особенно четко проявленные на зависимости адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА (рис. 3) от содержания фуллерена C₆₀ и его смесей, при этом экспериментальные образцы отверждали как при комнатной температуре в течение 3 суток, так и повышенной до 80°C по режиму: 20°C – 4 часа; 80°C – 6 часов.

Из анализа рисунка 3 следует, что наномодификация смесью фуллеренов более эффективна при отверждении образцов как при комнатной, так и повышенной температуре, при этом, как видно из рис. 3, меняется механизм зависимости $\tau_{сдв}$ от монотонного характера возрастания при использовании C₆₀ (кривые 2, 4) до более резкого подъема с максимумом в диапазоне 1,2±0,1 м.ч. при использовании C₆₀/74/80 (кривые 1, 3), что объясняется, видимо, природой наночастиц, в частности, более высокой химической активностью C₇₄ и C₈₀.

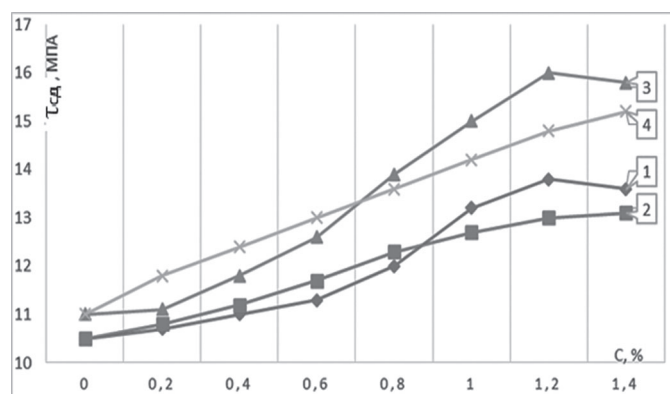


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА от концентрации фуллеренов и температуры отверждения: 1 – C₆₀/74/84 при 20°C; 2 – C₆₀ при 20°C; 3 – C₆₀/74/84 при 80°C; 4 – C₆₀ при 80°C.

Температурный режим также оказывает заметное влияние на адгезионную прочность: $\tau_{сдв}$ образцов, отвержденных при 80°C, в ~1,45 раза выше по сравнению с показателями образцов, отвержденных при комнатной температуре.

Сравнительный анализ исследований связующих с отвердителями Арамин и ПЭПА свидетельствует о том, что использование Арамина приводит к более высоким исходным показателям $\tau_{сдв}$ (14 МПа – для Арамина, 10,5 МПа – для ПЭПА), но положительный модифицирующий эффект от присутствия наночастиц в 1,3 раза слабее, чем в случае отвердителя ПЭПА, что можно объяснить различием свойств ароматических и алифатических аминов, а именно: во-первых, сольватирующая способность ароматических аминов из-за более низкой основности атома азота ниже, чем для алифатических аминов; во-вторых, при использовании ароматических аминов из-за более медленного нарастания вязкости может протекать более интенсивная седиментация фуллеренов в ходе процесса отверждения; в-третьих, это может быть связано с более низкой реакционной способностью ароматического амина по сравнению с алифатическим амином.

Модификация базового связующего умеренного отверждения ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического диамина изофарондиамина

Для регулирования структуры и свойств этого связующего использовали те же модификаторы, включая наномодификаторы, что и для связующих холодного отверждения.

Экспериментальные образцы связующих в форме гантелей изготавливали методом свободной заливки после вакуумирования при температуре 45±2°C и вакууме – 0,9 атм. Режим отверждения образцов связующих – ступенчатый с максимальной температурой 95±5°C. Общее время отверждения – 9 часов.

На рисунке 4 представлены результаты исследований по влиянию вида модификаторов на прочностные характеристики связующего, причем модификаторы вводили в систему в предварительно найденных оптимальных соотношениях.

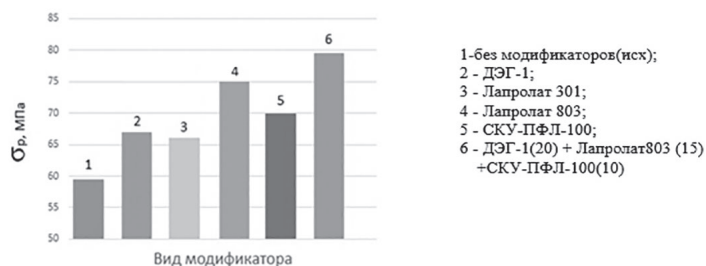


Рис. 4. Влияние вида модификатора на прочность при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при 95±5°C.

Как видно из рисунка 4, введение модификаторов повышает прочностные свойства базового связующего. Наиболее эффективными модификаторами являются Лапролат-803 и комплексная система (пп. 4 и 6), при этом их прочностные показатели находятся в пределах погрешности. В зависимости от технологических и экономических требований к соответствующему препрегу допускается использование обоих модификаторов.

Таблица 1. Влияние добавок УДАГ-С на физико-механические свойства эпоксидных связующих, отвержденных при 95±5°C.

№№	Наименование показателя, ед. измерения	Содержание УДАГ – С, масс.ч.				
		0	0,1	0,25	0,5	0,75
ЭД – 20 + отвердитель на основе изофарондиамина						
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	60	73	82	83	78
2	Относительное удлинение при растяжении, %	3,5	3,8	4,3	4,4	4,15
3	Ударная вязкость, кДж/м²	14	17	20	21	20
4	Работа разрушения, Дж	3,3	3,8	4,5	4,7	4,4
5	Трещиностойкость:					
	К, МПа/м	0,7	0,84	0,92	0,94	0,86
	G, кДж/м²	1,08	1,42	1,54	1,56	1,54
6	Водопоглощение за 24 часа, %	0,2	0,18	0,15	0,15	0,19
ЭД – 20 + модификатор олигоэфирциклокарбонат + отвердитель на основе изофарондиамина						
1а	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	79	81	84	84	79
2а	Относительное удлинение при растяжении, %	4,4	4,5	4,7	4,8	4,5
3а	Ударная вязкость, кДж/м²	17	19	22	22	20
4а	Работа разрушения, Дж	4,15	4,35	4,75	4,85	4,65
5а	Трещиностойкость:					
	К, МПа/м	0,93	1,04	1,07	1,08	1,06
	G, кДж/м²	1,44	1,52	1,60	1,62	1,55
6а	Водопоглощение за 24 часа, %	0,3	0,26	0,22	0,2	0,25

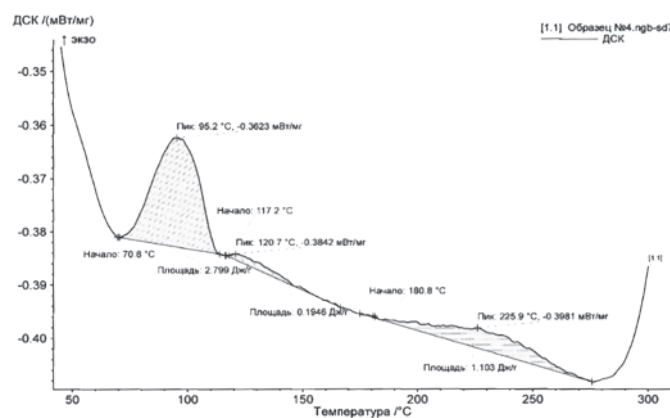


Рис. 5а. ДСК-диаграмма образца № 4 (исходный).

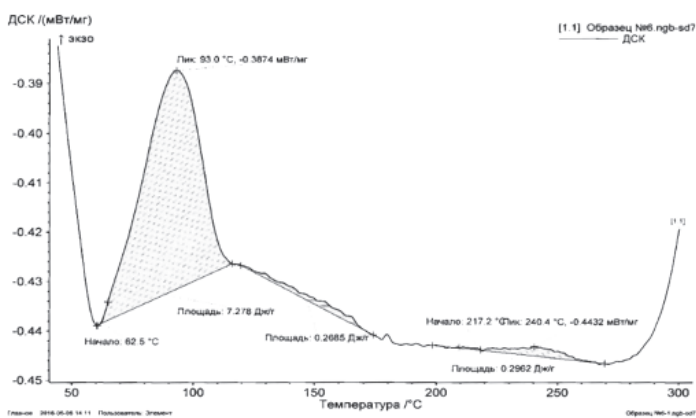


Рис. 6а. ДСК-диаграмма образца № 6 (исходный).

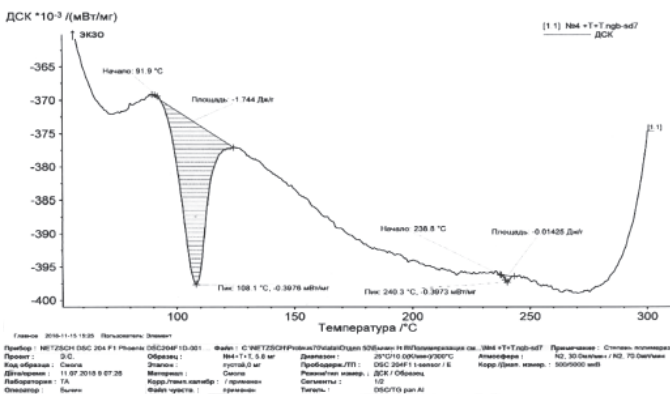


Рис. 5б. ДСК-диаграмма образца № 4 после 3 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

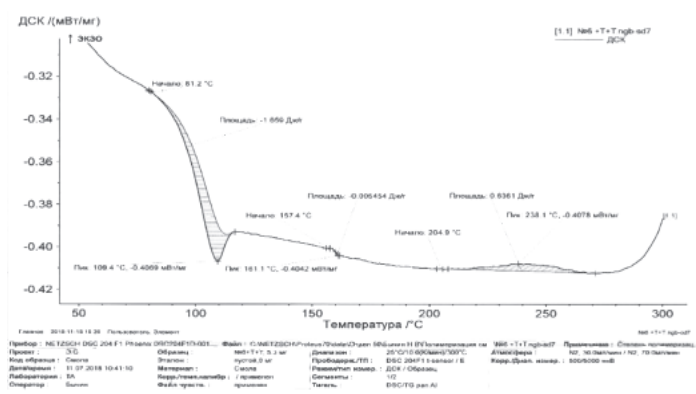


Рис. 6б. ДСК-диаграмма образца № 6 после 3 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

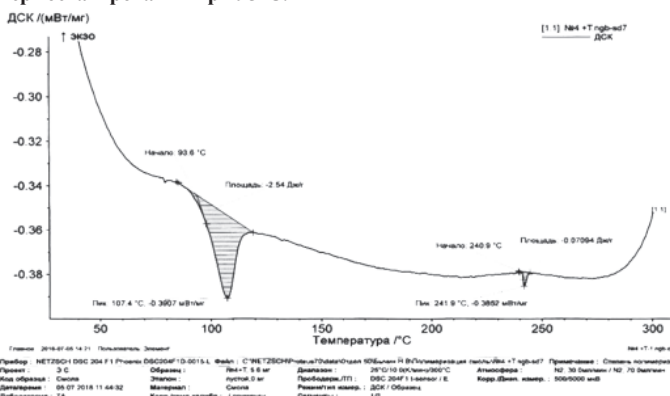


Рис. 5в. ДСК-диаграмма образца № 4 после 6 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

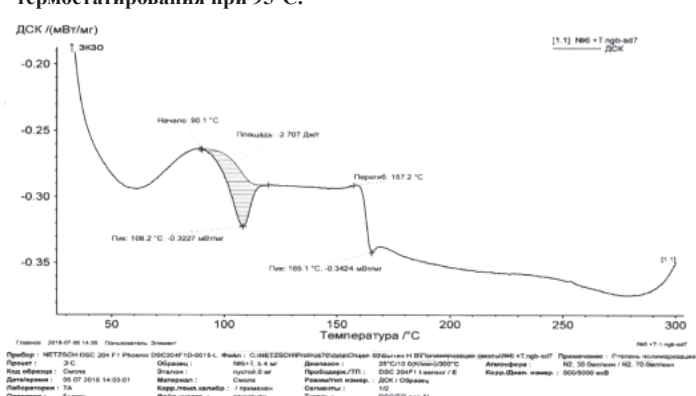


Рис. 6в. ДСК-диаграмма образца № 6 после 6 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями процесса отверждения изготовленных модифицированных образцов (порошков) методом ДСК на приборе фирмы NETZSCH DSK 204 F-1.

Из исследованных пяти модифицированных вариантов связующего представлены ДСК-диаграммы образцов №4 (рис. 5 а,б,в) и №6 (рис. 6 а,б,в) в связи с нижеследующим.

На всех образцах можно выделить три пика – при температурах 85–95°C, 120–130°C, 214–240°C. Это свидетельствует о наличии в рецептуре полимера не менее трех разнородных веществ, имеющих разную температуру отверждения. Первый пик при температуре около 95°C самый большой, и точка максимума говорит о том, что температура отверждения выбрана правильно (в этой точке процесс отверждения протекает с наибольшей скоростью).

Образцы №4 и 6 имеют наименьшие площади экзотермических эффектов при температурах 130 и 225–240°C, что говорит об их практически полном отверждении (на уровне 93–95%). Площадь экзотермического эффекта прямо пропорциональна количеству недоотвержденного полимера. Это соответствует предварительно полученным данным по степеням отверждения методом экстракции в ацетоне с помощью аппарата Сокслет (92–94%).

С целью повышения степени полимеризации образцы №4 и 6 были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 95–97°C в течение 3 и 6 часов. Термограммы ДСК приведены на вышеуказанных рисунках.

Начиная с 3 часов дополнительного отверждения, первый пик при температуре около 95°C отсутствует. При увеличении времени термостатирования при температуре 95–97°C второй пик практически не изменяется и проявляется стабильно при температурах 238–240°C.

Это свидетельствует о том, что процесс отверждения в образцах №4 и 6 завершен, образовалась взаимопроникающая трехмерная сетчатая структура полимера, и дальнейшее увеличение времени отверждения при указанных температурах к повышению степени отверждения не приводит.

На представленных рисунках отчетливо прослеживаются эндотермические скачкообразные изменения теплового эффекта при температурах 106–111°C (температура стеклования отвержденного связующего), с началом эффекта около 93–95°C.

Эндотермический пик совпадает с температурой пика реакции отверждения связующего и подтверждает, что процесс отверждения при 95–97°C выбран правильно и составляет 9 часов при конечной температуре 95±5°C.

Что касается наномодификации ЭС умеренного отверждения (95±5°C), то в таблице 1 представлены результаты исследований по влиянию ультрадисперсного алмаза УДАГ-С на их свойства. Равномерность распределения нанодобавок в этих связующих осуществляли аналогично связующим, отвержденным при комнатной температуре (20±2°C).

Как следует из таблицы 1, влияние добавок УДАГ-С в интервале концентраций 0,1–0,75 масс. ч. на свойства жесткого связующего (смола + отвердитель) гораздо более существенно по сравнению с эластичным составом, а именно: разрушающее напряжение при растяжении и работа разрушения увеличиваются до 30%; трещиностойкость и ударная вязкость – до 33%. Для эластичного связующего: разрушающее напряжение при растяжении увеличивается до 7%; ударная вязкость – до 18%, работа разрушения и трещиностойкость – до 14%.

Это явление можно объяснить тем, что в отличие от жесткого связующего в эластичном присутствуют гибкие блоки, которые повышают релаксационную способность цепей, что обеспечивает формирование более совершенной структуры композиции, способной к самостоятельному снижению остаточных внутренних напряжений.

Аналогичная картина получена при исследовании влияния добавок НМ силикатного типа – нанодисперсного оксида кремния Таркосила-150 в том же интервале концентраций.

Данные таблицы 1 согласуются с исследованиями по влиянию нанодобавок УДАГ-С на структуру эпоксидного связующего, которая хорошо видна на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа образцов связующего без наночастиц (рис. 7а) и связующего, модифицированного 0,25 м.ч. УДАГ-С (рис. 7б).

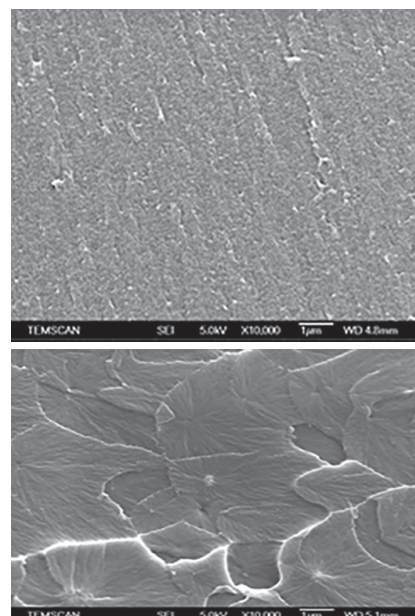


Рис. 7. Микрофотографии поверхности разрушения отвержденных образцов эпоксидного связующего: а – связующее без наномодификатора; б – наномодифицированное (0,25 м.ч.) УДАГ-С.

Как видно из рисунка 7, структура эпоксидного связующего с наночастицами в объеме материала отличается от структуры связующего без наночастиц. В зоне ультрадисперсной частицы (рис. 7б) формируется радиально-ориентированная область, которая выступает в качестве энергетического барьера на пути продвижения фронта разрушения.

Для прохождения через препятствие фронту разрушения необходима дополнительная энергия, а это приводит к деформационному упрочнению полимера, что подтверждено возросшими показателями прочности, работы разрушения, трещиностойкости и др. (таблица 1).

Выводы

Разработаны наномодифицированные эпоксиуретановые связующие для СВМПЭ – композитов, формирующихся в условиях НТО, причем уретановые фрагменты в связующие введены либо экологически чистым безизоцианатным способом, либо с помощью малотоксичного уретаносодержащего каучука.

Показано, что эффект наномодифицирования для базовых ЭС в ~1,5 раза выше, чем для предварительно эластифицированных (эпоксиуретановых) составов.

На основании полученных результатов разработан спектр наномодифицированных эпоксиуретановых связующих холодного и умеренного отверждения для их переработки по энергосберегающим технологиям в СВМПЭ-композиты на основе самого легкого высокопрочного, высокомодульного волокна отечественного производства, при этом удельные физико-механические показатели разработанных композитов, кроме прочности при сжатии, превосходят показатели известных стекло- и органопластиков.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные КМ. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 332 с.
2. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С. и др. Композиционный ударопрочный материал конструкционного назначения на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ отечественного производства // Пластические массы, 2014. № 9–10. С. 41–45.
3. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Озерин А.Н. Модифицирование волокон и порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием низкотемпературной плазмы // Известия академии наук. Серия химическая, 2017. № 4. С. 577–586.
4. Патент РФ 2419691; заявл. 21.04.2009; опубл. 27.05.2011.
5. Патент № 2604621 РФ, опубл. 10.12.2016.
6. Патент № 2618882 РФ, опубл. 11.05.2017.
7. Смирнов Ю.Н. Структурно-кинетические аспекты формирования высокопрочных эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе: дис. ...докт. наук, Черноголовка, 2004. С. 5, 6; 25–34; 52, 53.

Светорассеивающий композиционный материал на основе полистирола, полиэтилена и стеклянных полых микросфер

Light-diffusing composite material based on polystyrene, polyethylene and hollow glass microspheres

И.З. ФАЙЗУЛЛИН, К.Е. ГОЛУБЧИКОВА, С.И. ВОЛЬФСОН

I.Z. FAYZULLIN, K.E. GOLUBCHIKOVA, S.I. VOLFSO

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Kazan National University of Research and Technology

ilnur-fz@mail.ru

Разработаны светорассеивающие композиции на основе полистирола, полиэтилена и стеклянных полых микросфер. Установлен состав композиции с оптимальным соотношением коэффициентов светопропускания и светорассеивания.

Ключевые слова: светорассеивание, светопропускание, светотехника, полистирол, микросферы, стеклянные полые микросферы

Light scattering composites based on polystyrene, polyethylene and glass hollow microspheres have been developed. Composites with the optimal ratio of light transmission and light scattering coefficients has been produced.

Keywords: light scattering, light transmission, lighting engineering, polystyrene, microspheres, glass hollow microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-62-66

Появление на мировом рынке высокоэффективных осветительных элементов, в частности, светодиодов, способствует активному развитию светотехнической отрасли. Все более востребованными становятся высокотехнологичные компоненты световых приборов, способные удовлетворить запросы потребителей.

Светодиодные элементы отличаются ослепляющей яркостью, что налагает некоторые ограничения на их использование. Обеспечить комфортное восприятие светодиодного освещения возможно благодаря установке светорассеивающих панелей. Поток лучистой энергии, проходя через материальную среду, ослабляется за счет физических явлений, таких как поглощение и рассеивание. Поглощение света, т.е. уменьшение интенсивности оптического излучения, проходящего через среду, заполненную веществом – крайне невыгодное явление для светотехнических материалов, т.к. способствует снижению КПД светового элемента на выходе после рассеивателя. Рассеивание света происходит в оптически неоднородной среде, показатель преломления которой нерегулярно изменяется от точки к точке вследствие флуктуаций плотности среды. Рассеивание света выражается изменением характеристик потока оптического излучения, таких как пространственное распределение интенсивности при взаимодействии его с веществом [1]. Задача рассеивателя перераспределить свет источника таким образом, чтобы пространственное распределение было максимально возможным, при минимуме световых потерь.

В светотехнике, как и во многих других отраслях промышленности, силикатные материалы заменяются полимерными. Последние имеют явные преимущества по физико-химическим, механическим, технологическим и экономическим показателям.

В светотехнике широко используются такие полимерные материалы как полиметилметакрилат, поликарбонат и полистирол. Для придания материалу светорассеивающих свойств прибегают к нанесению тиснений на поверхность листа, таких как микропризма, «колотый лёд», пинспот, которые способствуют преломлению и рассеиванию света при прохождении через тисненый лист. Для придания светорассеивающих свойств листам с гладкой поверхностью прибегают к введению в состав светорассеивающих добавок, диффузоров. В этом случае рассеивание луча света происходит за счет его преломления при столкновении с частицами диффузора в массе материала. Кроме требований к оптическим свойствам, рассеивающие материалы при эксплуатации могут испытывать механические нагрузки, в связи с чем физико-механические свойства также учитываются при выборе материала для рассеивателей.

Широко используемые для придания светорассеивающих свойств наполнители в полимерных композиционных материалах представляют собой минеральные вещества, такие как диоксид титана и сульфат бария, фосфат титана, гидрофосфат свинца, оксид цинка, сульфид цинка. Группа минеральных наполнителей имеет преимущества по стоимости, но их недостаток – в существенном снижении коэффициента светопропускания материала, что сказывается на эффективности светового элемента после прохождения светового потока через среду. Наиболее эффективными светорассеивающими добавками на сегодняшний день показывают себя полимерные сферические наполнители на основе сшитых акрилатов и силиконов [2–4]. В зависимости от области применения материала и природы матрицы производители предлагают использовать тот или иной вид наполнителя. Для светотехнического полистирола возможно использование наполнителя в виде полимерных микросфер на основе кремнийорганических соединений, в частности, полиметилсилсесквиоксана [5, 6]. Производители заявляют о преимуществах продукта, таких как максимальное рассеивание светового потока с сохранением высокого уровня светопропускания, высокая энергоёмкость, минимальное потребление энергии, снижение затрат [7]. Развивающаяся отрасль светотехнических материалов постоянно находится в поиске инновационных добавок и аналогов существующих продуктов, позволяющих получить высокотехнологичные материалы, удовлетворяющие спрос рынка. Разработка высокоэффективных рассеивающих материалов для осветительных элементов является актуальной задачей в области светотехники.

Таким образом, целью данной работы явилась разработка композиционного светорассеивающего материала с оптимальным соотношением показателей светорассеивания и светопропускания.

В качестве основного полимера был выбран полистирол (ПС). Применение полистирола для изготовления светотехнического оборудования базируется на его высоком коэффициенте светопропускания (до 90%), высоком коэффициенте преломления (1,59), диэлектрических свойствах и невысокой стоимости относительно других оптических полимеров [8]. В работе использовали полистирол общего назначения марки 585 производства ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Стеклянные полые микросферы (далее – микросферы) – многофункциональная добавка для модификации полимеров [9–11], представляющая собой сыпучий порошок белого цвета. Микросферы – высокотехнологичный наполнитель, изготавливающийся

ся из стабильного натрий-известкового боросиликатного стекла, влагонепроницаемый, не горючий, не пористый, обладает низкой щелочностью, совместим со многими полимерами. Применяется как добавка для снижения конечного веса изделий и расхода связующих веществ за счет чрезвычайно низкой плотности. Производители предлагают различные марки в зависимости от назначения и условий переработки [12–13]. Важные функции микросфер в композициях связаны с их сферической формой. Микросферы облегчают переработку композиций, придают размерную стабильность материалу за счет равномерного распределения напряжений вокруг сферических частиц, имеют хорошую упаковку фракций, что способствует высокой степени наполнения, отсутствию ориентационных эффектов и гладкой поверхности изделий [14]. Влияние на механические свойства сильно зависит от степени наполнения и толщины стенок шариков, но некоторое увеличение модуля обычно сопровождается снижением разрывной и ударной прочности [15].

Работа предполагала экструзионную переработку микросфер. В связи с повышенной текучестью микросфер, экструзионная переработка предусматривает высокоточные дозирующие системы для подачи строго заданного количества микросфер. Кроме того, в процессе переработки микросферы подвержены разрушению за счет высоких сдвиговых нагрузок. Не рекомендуется использовать микросферы в процессах с большим усилием сдвига в точке контакта.

Исходя из целей работы и условий переработки была выбрана марка микросфер с высоким отношением прочности к весу. Для работы были выбраны микросферы производства компании 3М, марки Glass Bubbles iM16K. Микросферы выбранной марки обладают плотностью 0,46 г/см³ и изотактической прочностью на сжатие 16 psi. Средний размер частиц 20 мкм. Данная марка имеет повышенную устойчивость при жестких условиях переработки, таких как экструзия и литье под давлением.

Для получения материалов с улучшенными свойствами широко используются смеси полимеров. Благодаря смешению полимеров в определенных соотношениях удается получить разнообразные свойства материала, в частности, светотехнические.

В качестве компонента, способствующего дополнительному повышению светорассеивания и мутности композиции, использовали полиэтилен высокого давления (ПВД) в смеси с полистиролом. ПВД – кристаллизующийся полимер, степень кристалличности которого при комнатной температуре достигает 50–90% в зависимости от способа получения. Характеризуется высокой прочностью, стойкостью к агрессивным средам, высокими диэлектрическими свойствами [16].

Причиной недостаточной прозрачности большинства кристаллических полимеров является рассеивание света надмолекулярными образованиями. Рассеивание света в ПЭ связано с его оптической неоднородностью, обусловленной наличием аморфной и кристаллической фаз, различающихся по плотности. При кристаллизации из расплавов полимеров могут возникать такие анизотропные структуры, как сферолиты. Размеры кристаллитов в ПЭ высокого давления лежат в пределах 5–50 нм, а размеры сферолитов превышают 100 нм. Основной вклад в светорассеивание вносит рассеивание на сферолитах, размеры которых одного порядка с длиной волны видимого света. Интенсивность рассеянного света снижается с уменьшением степени кристалличности полимера.

Предполагается, что введение микросфер и полиэтилена совместно или индивидуально в полистирол может способствовать получению необходимых оптических свойств композита, а именно оптимального соотношения коэффициентов светопропускания и светорассеивания.

Компаунды на основе полистирола с введением полиэтилена и микросфер в различных комбинациях получали на двухшнековом экструдере фирмы OMC S.p.A., Италия. Отношение длины шнека экструдера к его диаметру $L/D = 44$, производительность при установленном режиме 100 кг/час, температура по зонам в диапазоне 100–250°C. Влияние микросфер и/или полиэтилена высокого давления в составе композиций на основе полистирола исследовалось в диапазоне дозирования, указанных в таблице 1, всего было наработано 8 компаундов различного состава.

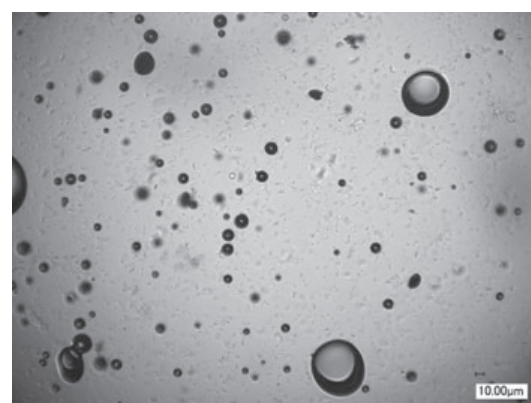
Для проведения дальнейших исследований из гранулированных компаундов методом литья под давлением получали образцы на термопластавтомате.

Таблица 1. Состав исследуемых композиций.

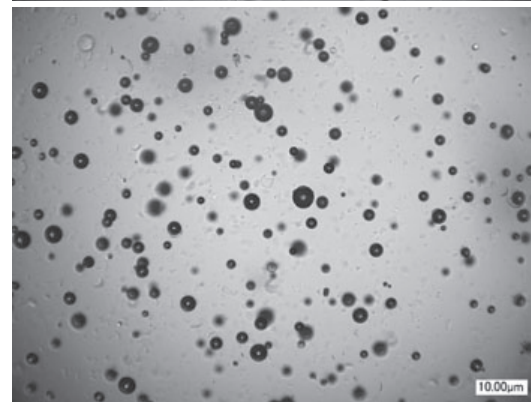
№ образца	ПС, %	Микросферы, %	ПВД, %
1	99,8	0,2	–
2	99,6	0,4	–
3	99,5	0,5	–
4	99	1	–
5	90	–	10
6	95	–	5
7	94,5	0,5	5
8	94,2	0,8	5



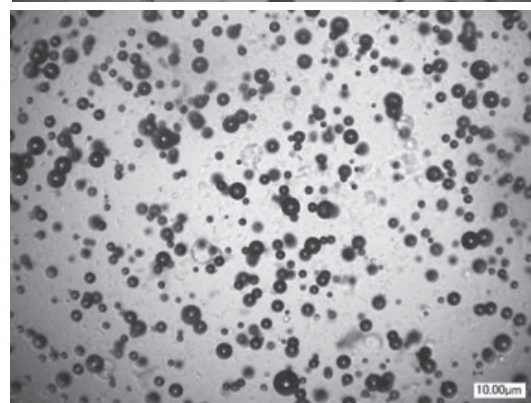
а



б



в



г

Рис. 1. Микрофотографии тонкого среза композиций на основе полистирола с содержанием микросфер а – 0,2%, б – 0,4%, в – 0,5%, г – 1%. Микроскоп KEYENCE VHX-1000, увеличение 500×.

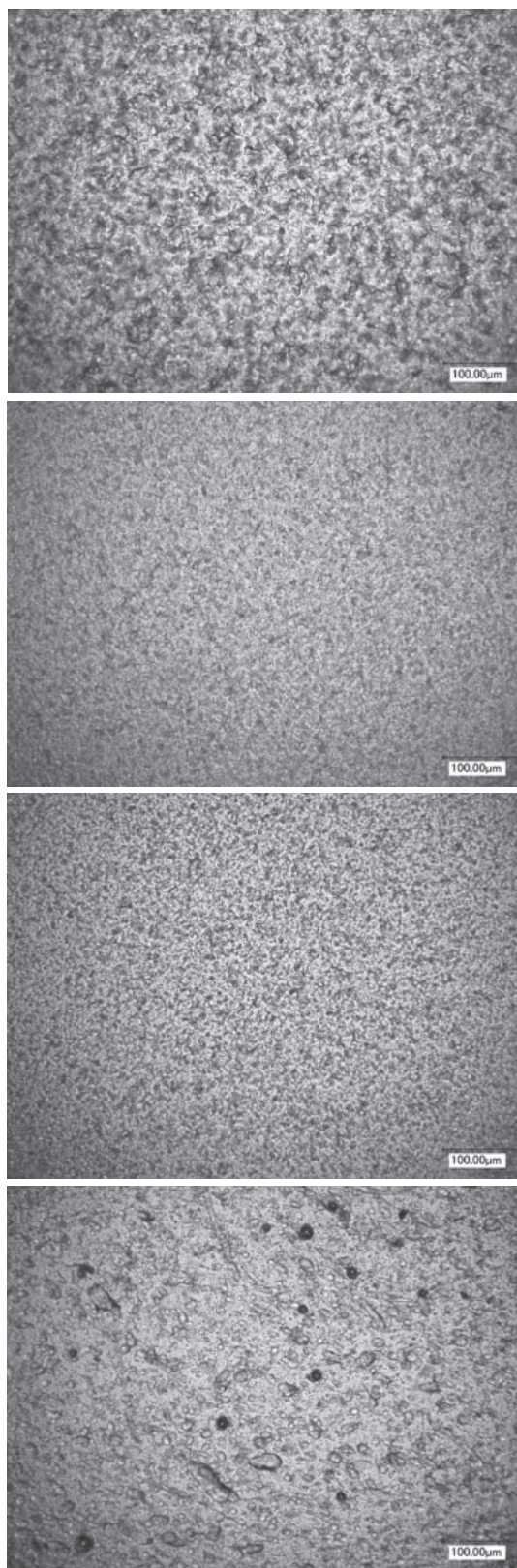


Рис. 2. Микрофотографии тонкого среза композиций на основе полистирола а – 95:5 (ПС:ПВД), б – 90:10 (ПС:ПВД); в – 94,5:5:0,5 (ПС:ПВД:Микросферы), г – 94,2:5:0,8 (ПС:ПВД:Микросферы). Микроскоп KEYENCE VHX-1000, увеличение 50×.

Морфологию композиций и целостность микросфер после переработки исследовали на цифровом микроскопе KEYENCE VHX-1000 при увеличении 500× в проникающем свете тонкого среза композиции. Плотность образцов измеряли согласно ГОСТ 15139-69 методом гидростатического взвешивания. Метод сводится к последовательному взвешиванию тела на пружинном динамометре сначала в воздушной среде, затем в жидкости, с известной собственной плотностью. В качестве жидкости использовали дистиллированную воду [17]. Модуль упругости определяли по ГОСТ 9550-81 на разрывной машине ИР 5047-50-11. Светопропускание измеряли на спектрофотометре SPECORD 40 (Analytik Jena,

Германия) согласно ГОСТ 26302-93, метод А. Значение коэффициента светопропускания (КСП) замеряли при длине волны, равной 698 нм. Коэффициент светорассеивания определяли с помощью однолучевого шарового фотометра согласно ASTM D 1003-00. В качестве источника света применяли одночастотный непрерывный зеленый лазер на длине волны 532 нм. Для измерения мощности светового потока использовали панель управления для измерителей мощности и энергии Throlabs PM320E и фотодиодный датчик Throlabs S302S.

Тонкостенные стеклянные полые микросферы чувствительны к сдвиговым деформациям. Фрагменты деструкции микросфер могут повредить оборудование, в частности, шнеки и цилиндр экструдера, оставить микроцарапины на поверхности и вызвать преждевременный износ [10]. Принимая во внимание жесткие условия переработки материала, была вероятность потери целостности микросфер, в связи с чем были проведены исследования на цифровом микроскопе. Микрофотографии композиций на основе полистирола с содержанием микросфер представлены на рисунке 1.

Микроскопии также подвергали образцы на основе полистирола, полиэтилена и микросфер. Кроме устойчивости микросфер также наблюдали особенности морфологии полученных композиций. Микрофотографии композиций на основе полистирола с содержанием полиэтилена и микросфер представлены на рисунке 2.

Полученные данные по микроскопии показали отсутствие следов деструкции, осколков и фрагментов микросфер в композиции. На рис. 1–2 отчетливо просматриваются целые полые микросферы, размер частиц наполнителя в пределах 15–25 мкм. Микросферы выдержали условия переработки, что подтверждает возможность переработки микросфер исследуемой марки экструзией и литьем под давлением. Микросферы равномерно распределены в объеме полимера. Как видно из представленных микрофотографий на рис. 2, при введении ПВД в состав исследуемых композиций наблюдается иная морфология композиции по сравнению с микрофотографиями на рис. 1. На снимках можно увидеть обособленные образования, равномерно распределенные в объеме, которые отсутствуют на рисунке 1. Исходя из этого, можно сделать предположение, что включения на рис. 2 образованы за счет образования сферолитов полиэтилена в объеме полистирола. С увеличением содержания ПВД в составе композиций скопление образований становится плотнее. Полистирол и полиэтилен являются неполярными полимерами. В процессе образования полимерной смеси полистирол-ПВД была получена гетерогенная система. В областях малых добавок одного из компонентов он может рассматриваться как дисперсная фаза. Специфической особенностью смесей полимеров как гетерогенных коллоидных систем является существование межфазного слоя между компонентами [18].

На сегодняшний день все большую актуальность приобретают материалы с пониженной плотностью, так как это может позволить снизить сырьевые и топливные затраты. Полые микросферы обладают существенно более низкой плотностью в сравнении с полистиролом и полиэтиленом. Плотность чистого полистирола равна 1,05 г/см³, ПВД – 0,92 г/см³, микросфер – 0,46 г/см³. В связи с чем предполагалось, что их введение будет способствовать снижению плотности материала. Сферическая форма наполнителя предполагает меньшее количество связующего для смачивания его поверхности по сравнению с другим формовым наполнителем, способствует снижению расхода связующего [15]. Влияние введения микросфер в диапазоне дозировок 0,2–1% мас. в полистирол на плотность композиции показано на рисунке 3.

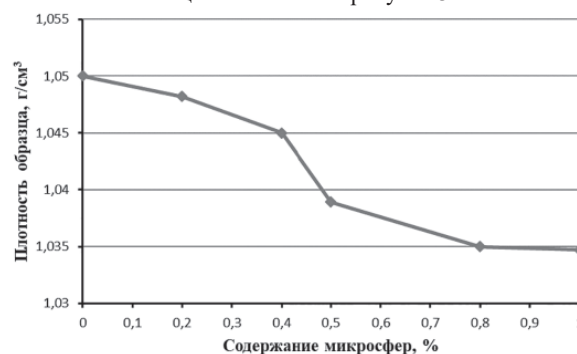


Рис. 3. Зависимость плотности образца от содержания микросфер.

Микросферы в составе композиции в исследуемом диапазоне дозровок позволили незначительно снизить ее плотность в сравнении с плотностью чистого полистирола (рис. 3). Снижение плотности композиции подтверждает устойчивость микросфер после переработки. Введение ПВД с состав полистирола в количестве 5–10% мас. позволило снизить плотность композиции в сравнении с чистым полистиролом на 1,3% и 2% соответственно. В диапазоне исследуемых дозровок наличие микросфер в составе композиции из полистирола и полиэтилена сказалось на плотности незначительно. Для достижения более существенных результатов по снижению плотности микросферы следует вводить в большем количестве.

Материалы, используемые в светотехнике, изначально выпускаются в виде монолитных листов, которые в дальнейшем могут подвергаться формованию для придания заданной формы конечного изделия. Рассеивающие элементы используют в различных конструкциях осветительных приборов, рекламных коробах, информационных табло и т.д. В процессе эксплуатации они могут подвергаться различного рода деформациям и механическим воздействиям, в связи с чем физико-механические характеристики являются немаловажным свойством при выборе материала.

Важной эксплуатационной характеристикой является модуль упругости. Высокий модуль упругости материала позволяет воспринимать большую нагрузку и обеспечивает повышенную устойчивость к повреждениям в процессе эксплуатации. Модуль упругости при изгибе композиций на основе полистирола с различным количеством микросфер составил в среднем 5 ГПа и незначительно менялся в зависимости от количества микросфер исследуемого диапазона дозровок. Значение модуля упругости при изгибе композиций на основе полистирола и полиэтилена составило 3,7 и 4,4 ГПа для 10% мас. и 5% мас. соответственно. Наличие микросфер в составе композиций на основе полистирола и полиэтилена 5% мас. не повлияло на модуль упругости, его значение составило 4,4 ГПа. Наличие полиэтилена в составе композиции снижало модуль упругости образцов пропорционально его количеству в составе.

Наиболее значимой характеристикой для светорассеивающих материалов является остаточный КПД светового элемента после прохождения света через рассеиватель. Таким образом определяется энергоэффективность материала, которая представляет собой отношение светового потока излучающего элемента к световому потоку, прошедшему через лист. Для практических целей предпочтительно значение КПД не менее 30%. В случае превышения этого порога применение данного вида рассеивающего материала становится энергоэкономически нецелесообразно вследствие значительного снижения КПД светильника. Для оценки КПД светильника определяли коэффициент светопропускания материала (КСП). Результаты спектрофотометрии, а именно графики зависимости КСП от состава композиций, представлены на рисунках 4–6.

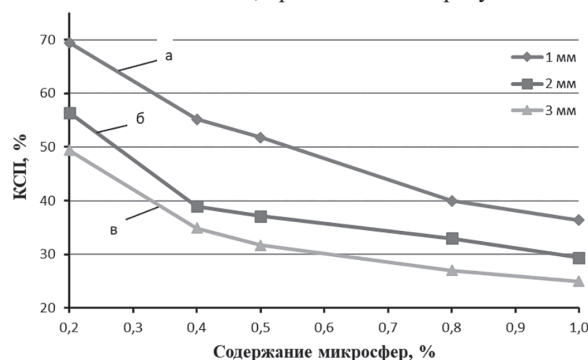


Рис. 4. Зависимость коэффициента светопропускания композиций на основе полистирола от содержания микросфер. Толщина образца: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

Влияние ввода микросфер в различных количествах в состав композиции на КСП материала показано на рисунке 4.

КСП зависел от толщины образца и содержания микросфер в полистироле. С увеличением толщины образца и количества микросфер в составе материала КСП снижался.

Введение 5% мас. полиэтилена в полистирол привело к значительному снижению КСП. При дальнейшем увеличении количества полиэтилена в композиции КСП менялся незначительно в пределах одной толщины образца.

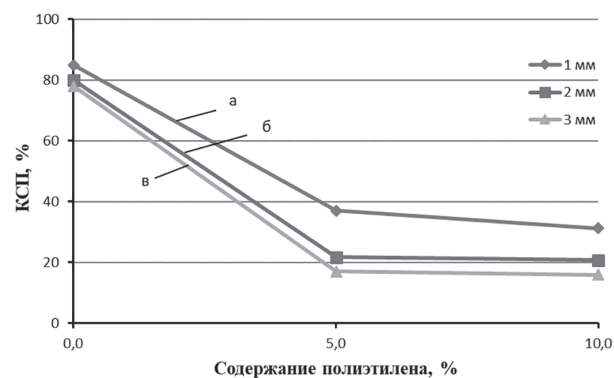


Рис. 5. Зависимость коэффициента светопропускания композиций на основе полистирола и полиэтилена от количества полиэтилена в составе. Толщина образца: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

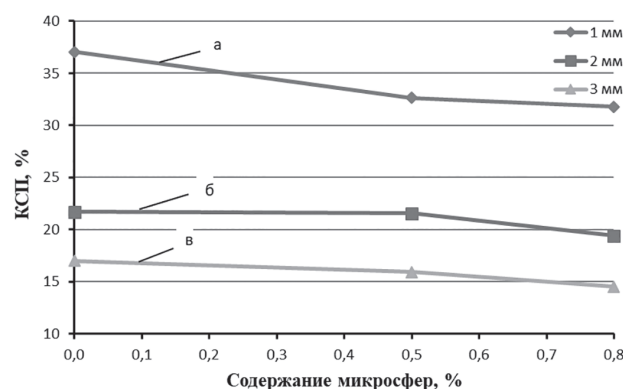


Рис. 6. Зависимость коэффициента светопропускания композиций на основе полистирола, полиэтилена 5% мас. и микросфер от количества микросфер в составе. Толщина: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

Содержание микросфер в композициях на основе полистирола и 5% мас. полиэтилена влияло на КСП материала незначительно (рис. 6). В данном случае наблюдалась существенная зависимость КСП только от толщины исследуемого образца.

Одной из главных задач для светотехнических материалов является равномерное рассеивание чрезвычайно яркого точечного источника света для его комфортного восприятия. Распределение световой энергии после прохождения через материал численно характеризуется коэффициентом светорассеивания.

Графики зависимости коэффициента светорассеивания образцов толщиной 1, 2 и 3 мм от состава образцов при длине волны 532 нм представлены на рисунках 7–9.

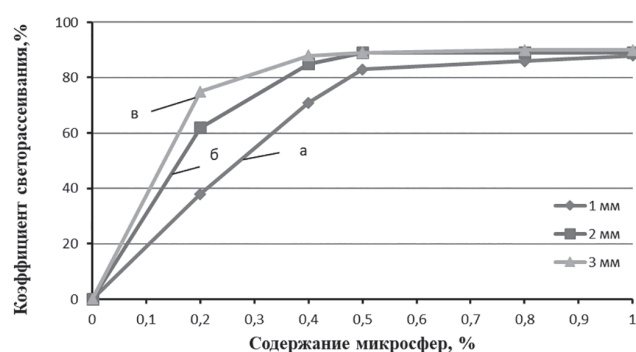


Рис. 7. Зависимость коэффициента светорассеивания композиций на основе полистирола от содержания микросфер. Толщина образца: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

Из рис. 7 следует, что коэффициент светорассеивания резко возрастал при введении в состав композиции микросфер. Для толщин 2 и 3 мм при достижении концентрации 0,4% коэффициент светорассеивания менялся незначительно с дальнейшим увеличением содержания микросфер в составе композиции. Учитывая цель работы, результаты испытаний на светопропускание и светорассеивание образцов были проанализированы таким образом, чтобы высокому коэффициенту светорассеивания, близкому к максимальному из выборки, соответствовал удовлетворительный коэффициент светопропускания, не менее 30% на всех испытываемых толщинах. Среди композиций на основе полистирола и микросфер таким

условиям соответствовал состав с введением 0,4% микросфер. В данном случае коэффициент светорассеивания образцов составил 71%, 85% и 88% на толщине 1, 2 и 3 мм. При этом КСП составил 55%, 39%, и 35% для толщин 1, 2 и 3 мм соответственно.

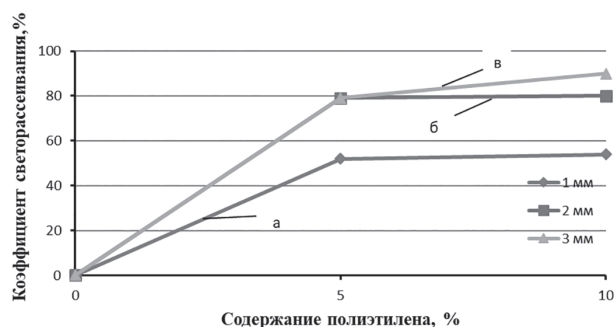


Рис. 8. Зависимость коэффициента светорассеивания композиций на основе полистирола и полиэтилена от количества полиэтилена в составе. Толщина образца: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

Введение полиэтилена в полистирол способствовало повышению коэффициента светорассеивания. При увеличении содержания полиэтилена в композиции от 5 до 10% мас. и увеличении толщины образца от 2 до 3 мм значимых изменений коэффициента светорассеивания не наблюдалось (рис. 8). В связи с этим рассматривали показатели при наименьшем проценте ввода полиэтилена, а именно 5%. Коэффициент светорассеивания образцов составил 52% на толщине 1 мм и 79% на толщине 2 и 3 мм. При этом КСП составил 37%, 22%, и 17% для толщин 1, 2 и 3 мм соответственно. Как указывалось выше, для практического применения в светотехнике приемлем КСП не менее 30% вне зависимости от толщины образца. Такому условию композиция на основе полистирола и полиэтилена 5% мас. соответствовала только на толщине образца 1 мм.

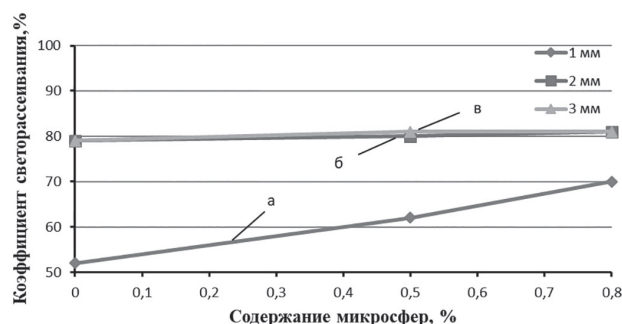


Рис. 9. Зависимость коэффициента светорассеивания композиций на основе полистирола, полиэтилена 5% мас. и микросфер от количества микросфер в составе. Толщина образца: а – 1 мм, б – 2 мм, в – 3 мм.

Введение микросфер в композицию на основе полистирола и 5% мас. полиэтилена имело незначительное влияние на светорассеивание образцов толщиной 1 мм, для образцов толщиной 2 и 3 мм коэффициент светорассеивания остался практически неизменным. Из полученных данных следует, что одновременное введение полиэтилена и микросфер в полистирол не представляет практического интереса, так как наличие микросфер в данном случае не влияет на коэффициенты светопропускания и светорассеивания.

Таким образом, композиция на основе полистирола и микросфер в количестве 0,4% мас. удовлетворяет предъявляемым требованиям для светотехнических изделий и обладает оптимальным соотношением коэффициентов светорассеивания и светопропускания. По вышеизложенной рецептуре возможно получение композиции для использования в светотехнической области, которая может обеспечить удовлетворительное рассеивание света без значительных потерь КПД светового элемента.

Литература

1. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 стр.
2. Пат. EP0634445A1, МПК G02B5/0242, C08K3/013, C08L51/003, C08L69/00, G02B5/0268, G02B5/0278 Light diffuser composition / Juergen Eiffler, Craig Snook, Willem Jasperse, Thomas Wegman; патентообладатель Dow Chemical Co. – № 94305105.2; заявл. 13.07.1994; опубл. 18.01.1995, Бюл. № 95/03, – 14 с.
3. Пат. 2429258 Российская Федерация, МПК C08L69/00, B32B27/36, C08G64/20, C08G64/06, C08J5/18. Светорассеивающая полимерная композиция с высокой яркостью и ее применение в плоских экранах [Текст] / Пудляйнер Х., Майер К., Никель, Рюдигер К.; патентообладатель Байер Материалсайдэнс АГ. – № 2008117302/05; заявл. 22.09.2006; опубл. 12.04.2007, Бюл. № 26. – 17 с.
4. Пат. US6348960B1, МПК G02B5 / 0242. Front scattering film / Hideki Etori, Toshihiro Koike, Yasunori Sugiyama; патентообладатель Kimoto and Co Ltd. – № 09/433.929; заявл. 04.10.1999; опубл. 19.02.2002, – 11 с.
5. Diasphere // kolonindustries URL: http://www.kolonindustries.com/Eng/Product/product03_13.asp (дата обращения: 07.04.19).
6. Инновационные добавки Momentive // Полимерные материалы. Издания. Оборудование. Технологии. – 2019. – №1 (236). – С. 13.
7. Современные материалы для производства светотехники: полимеры и светорассеивающие добавки для успешного бизнеса // ЮСИДЖИ URL: <https://ucgrus.com/statyi/sovremennye-materialy-dlya-proizvodstva-svetotekhniki-polimery-i-svetorasseivayushchie-dobavki-dlya/> (дата обращения: 07.04.19).
8. Яровая О.А., Лазарева Т.К., Андреева Т.И., Кравченко Т.П. Композиционные материалы светотехнического назначения из полистирола // Успехи в химии и химической технологии. – 2011.
9. Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Grachev A.N., Pushkin S.A. The physicomechanical and rheological characteristics of wood-polymer composites based on thermally and mechanically modified filler. International Polymer Science and Technology, 2017, Vol. 44, No. 2, P. 39–43.
10. Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Nikiforov A.A. Influence of the type of wood flour and nano-additives on structure and mechanical properties of wood polymer composites based on polypropylene. Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2016) AIP Conf. Proc. 1785, 040098-1–040098-6; doi: 10.1063/1.4967155 Published by AIP Publishing.
11. Самороков В.Э., Зелинская Е.В. Использование микросфер в композиционных материалах // Вестник ИргТУ. – 2012. – №9.
12. Microspheres Europe Program & Surface Treated Microspheres // koboproductsinc URL: <http://www.koboproductsinc.com/downloads/kobo-microspheres-europe.pdf> (дата обращения: 07.04.2019).
13. Микросферы Glass Bubbles // 3mrusia URL: https://www.3mrusia.ru/3M/ru_RU/company-ru/all-3m-products/ (дата обращения: 07.04.2019).
14. Теряева Т.Н., Костенко О.В., Исмаилов З.Р., Шикина Н.В., Рудина Н.А., Антипова В.А. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013.
15. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. / Пер. англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
16. Горелов В.П., Горелов С.В., Горелов В.С., Григорьев Е.А. Конструкционные электротехнические материалы. – Directmedia, 2016, 341с.
17. Рудин А.В., Евстифеев В.В., Костина Н.В., Першенков П.П. Механика. Методические указания к выполнению лабораторной работы «Определение плотности твердого тела методом гидростатического взвешивания». – Пенза: 2005, 15 с.
18. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. – Л.: Химия, 1981.

Влияние процессинговой добавки 3M Dynamar FX5911 на стыковую сварку труб на основе ПЭВП и технологичность процесса экструзии

The effect of 3M Dynamar FX5911 processing additive on butt welding of pipes based on HDPE and the processability of extrusion

*Т.В. МАКАРОВ¹, Р.И. ВАСИЛЬЕВ¹, А.С. ИВУШКИНА¹,
А.А. ПАРШИН², А.В. СУХИНИНА², Е.В. КАЛУГИНА²
T.V. MAKAROV¹, R.I. VASILIEV¹, A.S. IVUSHKINA¹,
A.A. PARSHIN², A.V. SUKHININA², E.V. KALUGINA²*

¹ АО «3М Россия», ² Группа ПОЛИПЛАСТИК, Москва

¹ JSC 3M Russia, ² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Использование процессинговых добавок на основе фторполимеров 3M Dynamar в производстве трубных марок ПЭВП позволяет существенно снизить нагрузку на шнек и давление на фильере, тем самым давая возможность повысить производительность экструзионной линии. Проведенные исследования показали, что добавка Dynamar FX5911 даже в завышенной концентрации не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства ПЭВП и не ухудшает прочность сварного шва при стыковой сварке труб из ПЭВП.

Ключевые слова: фторполимер, экструзия, сварка труб

The use of 3M Dynamar processing additives based on fluoropolymers in the production of pipe grades HDPE allows to significantly reduce the load on the screw and the pressure on the die, providing increase the productivity of the extrusion line. Conducted studies have shown that the addition of Dynamar FX5911, even at high concentrations, does not affect significantly the physicomachanical properties of HDPE and does not impair the strength of the weld when butt welding HDPE pipes.

Keywords: fluoropolymer, extrusion, welding pipes

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-67-68

По оценкам экспертов, рынок напорных полиэтиленовых труб в 2019 году вырастет на 7–10% до 300 тыс. тонн благодаря новым инфраструктурным проектам и государственным программам обновления изношенных сетей [1]. В связи с этим актуальными становятся задачи повышения технологической эффективности, а также интенсификации производства как на стадии грануляции сырья, так и на стадии экструзии готовой трубы.

Ввиду высокой вязкости расплава трубных марок полиэтилена, особенно на основе ПЭ 100, существуют определенные технологические ограничения, лимитирующие производственные мощности экструзионных линий. Известно использование процессинговых добавок на основе фторполимеров 3M Dynamar в производстве трубных марок полиэтилена высокой плотности, позволяющих существенно снизить нагрузку на шнек и давление на фильере, что, в свою очередь, дает возможность нарастить производительность существующей экструзионной линии и работать с более высоким КПД. Кроме того, в проведенных ранее работах [2] также было показано улучшение качества внутренней поверхности труб и отсутствие влияния процессинговой добавки на долговременную прочность трубных марок полиэтилена высокой плотности согласно ASTM D2837 и ISO TR 9080. Следует также отметить высокую эффективность процессинговых добавок на стадии производства сажевых концентратов для трубных композиций. Все это способствовало активному внедрению процессинговых добавок 3M Dynamar в базовые рецептуры трубных марок полиэтилена высокой плотности, и в настоящее время большинство отечественных и зарубежных трубных марок полиэтилена содержат в своем составе процессинговые добавки в количестве 100–200 ppm. Поскольку механизм действия процессинговой добавки предполагает образование на внутренней поверхности фильеры экструдера тончайшего слоя фторполимера с низким поверхностным натяжением, облегчающим течение вы-

соковязкого расплава полимера в экструдере, переработчики часто задаются вопросом о возможном влиянии процессинговой добавки на свариваемость полиэтиленовых труб. Отсутствие влияния процессинговых добавок 3M Dynamar на свариваемость пленок на основе линейного полиэтилена было показано в работе [3], однако технологические условия стыковой сварки полиэтиленовых труб имеют существенные отличия, и для выяснения данного вопроса необходимо провести отдельные испытания.

Исходя из вышеизложенного, целесообразно было проверить информацию в реальном технологическом процессе при производстве труб из ПЭВП.

По информации 3M, оптимальное содержание добавки – 100–200 ppm. Введение столь малых количеств возможно только «через концентрат». В рамках этих исследований была разработана рецептура концентрата процессинговой добавки «Армофлен ПЭ-2Д», с учетом рекомендаций 3M, с расчетным содержанием Dynamar 5911 4 мас. % и синергической смесью антиоксидантов. По данным лаборатории R&D 3M, содержание Dynamar 5911 в концентрате составило 4,2 мас. %.

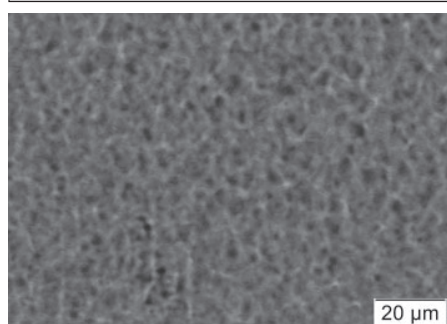
В первом эксперименте проверили влияние Dynamar 5911 на свариваемость ПЭ труб. Для этого в серийном производстве Климовского трубного завода были наработаны образцы труб диаметром 110 мм SDR 11 (толщина стенки 10+1,1 мм) из неокрашенного ПЭВП РЕ6PP32 (ООО «Ставролен») с расчетными дозировками Dynamar 5911, равными 100, 200 и 500 ppm. Для сравнения был наработан образец трубы без добавок. По данным лабораторного анализа 3M, реальное содержание Dynamar 5911 в образцах составило 122, 146 и 383 ppm (данные R&D 3M). Хотя величина расчетного содержания добавки различается с результатами лабораторного анализа, на микрофотографиях (рис. 1) видно, что распределение Dynamar 5911 в ПЭ достаточно равномерно.

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний при растяжении образцов.

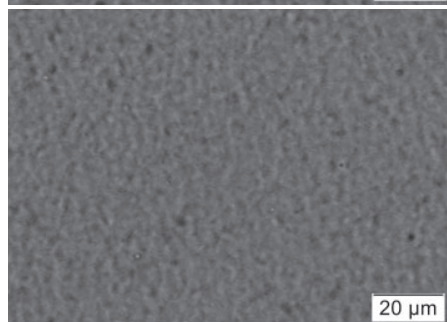
Образец	Модуль упругости при растяжении, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭ 100 PE6PP32	642±25	22,5±0,14	11,1±0,06	22,6±4,47	635±10,5
ПЭ 100 PE6PP32 + 100 ppm Dynamar FX5911	672±20	22,8±0,15	11,1±0,03	21,2±5,86	584±15,4
ПЭ 100 PE6PP32 + 200 ppm Dynamar FX5911	659±20	22,7±0,14	11,1±0,07	19,2±2,83	540±7,8
ПЭ 100 PE6PP32 + 500 ppm Dynamar FX5911	634±21	22,6±0,13	11,0±0,11	16,5±2,39	465±7,9

Таблица 2. Влияние добавки Dynamar 5911 на технологические параметры экструзии двухслойной гофрированной трубы КОРСИС.

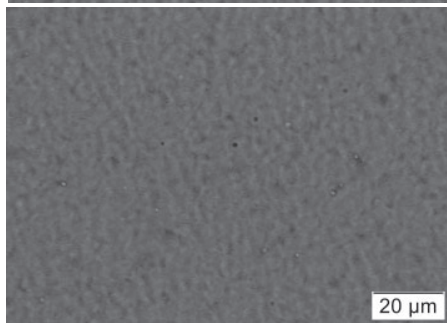
Рецептура / Стадии процесса	Наружный слой		Внутренний слой	
	Температура расплава, °C	Давление расплава, бар	Температура расплава, °C	Давление расплава, бар
Запуск /без добавки	205	371	206	315
10 вес. % Армофлен ПЭ-2Д в течение 0,5 часа	198	320	190	280
1 вес. % Армофлен ПЭ-2Д	195	320	190	275



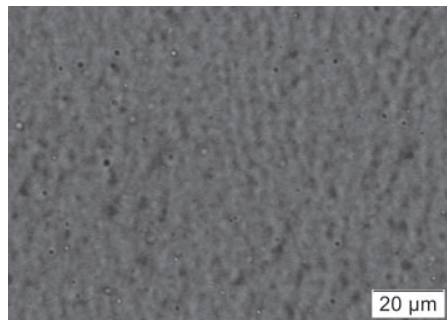
0 ppm



100 ppm



200 ppm



500 ppm

Рис. 1. Микрофотографии образцов труб из ПЭВП PE6PP32 без добавок (1) и с добавками Dynamar 5911.

Некоторое занижение содержания Dynamar 5911 в образцах трубы по сравнению с расчетным значением можно объяснить миграцией добавки на поверхность экструзионного оборудования (шнек/цилиндр/фильера/дорн), что достаточно подробно описано в информации производителя [2].

Для проверки влияния добавки на физико-механические характеристики ПЭВП из труб методом фрезерования были изготовлены лопатки типа 2 (ГОСТ 53652), которые были испытаны на растяжение по ГОСТ 18599. Результаты приведены в таблице 1.

Полученные результаты показали, что добавка Dynamar FX5911 даже в завышенной концентрации не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства ПЭВП.

Испытание на свариваемость труб при стыковой сварке по ГОСТ 55276 также не обнаружило каких-либо отличий (несоответствий требованиям стандарта), например, по форме и внешнему виду грата. Результат испытаний считают положительным, если:

- отсутствует разрушение сварного шва;
- тип разрушения пластический.

Все образцы испытание выдержали.

Полученные результаты надежно доказывают, что добавка Dynamar FX5911 даже в высоких концентрациях не ухудшает прочность сварного шва при стыковой сварке труб из ПЭВП.

Ограниченность времени эксперимента не позволила нам оценить влияние добавки на технологические параметры процесса экструзии трубы, такие как производительность, температурный режим экструзии, нагар на фильере и т. п.

Влияние процессинговой добавки Dynamar 5911 на технологические параметры процесса проверили в технологии производства двухслойных гофрированных труб КОРСИС DN/OD 200 SN8 из ПЭВП ПЭ273-83 (ООО «Ставролен»). Армофлен ПЭ-2Д вводили в оба слоя трубы. Согласно рекомендации производителя, при запуске линии концентрат дозировали в количестве 10 вес. % в течение 0,5 часа, затем снизили подачу до 1 вес. %. В таблице 2 приведены данные фиксирования параметров технологического режима.

При запуске (без добавок) отметили высокое давление в экструдере: по внутреннему слою – 315 бар, по наружному – 371 бар. При введении концентрата «Армофлен ПЭ-2Д» давление снизилось: по внутреннему слою – до 275 бар (на 40 бар), по наружному – до 320 бар (на 50 бар). Также отметили понижение температуры расплава: по внешнему слою – на 7°, по внутреннему – на 16°.

Продолжительность эксперимента составила 5 суток. Введение добавки позволило увеличить производительность линии со стандартных 5 м/мин. до 6,5 м/мин. за счет снижения нагрузки (давления массы).

Проведенные экспериментальные работы показали эффективность применения процессинговой добавки Dynamar 5911 при производстве труб из ПЭВП. Полученные результаты развеяли миф о возможном негативном влиянии добавки на прочность сварного шва при стыковой сварке труб.

Литература

1. М. Усачев. Рынок полимерных труб России и сопредельных стран (Украины, Белоруссии и Казахстана) в 2018 году // Полимерные трубы, 2019, №2, с. 30–34.
2. <http://multimedia.3m.com/mws/media/991385O/dynamar-ppas-in-applications-of-hdpe-pipes.pdf>
3. <http://multimedia.3m.com/mws/media/991376O/processing-aids-on-the-hot-tack-properties-of-ldpe-blown-films.pdf>