

2019
9-10

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г



90 лет кафедре химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ)

- ◇ Процессы направленного синтеза и модификации полимеров. **Н.А. Лавров** 3
- ◇ Получение и перспективы применения сополимеров гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты как носителя биофункциональных веществ направленного действия. **Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров** 8
- ◇ Использование сополимера винилхлорида с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности. **Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев** 11
- ◇ Обзор современных методов снижения горючести полимерных пен. **А.Д. Юрченко, Д.А. Панфилов** 14
- ◇ Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата. **М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров, И.М. Дворко** 20

Структура и свойства

- ◇ Формирование свойств структуры дисперсно-наполненных полимерных композитов. **И.А. Габибов, О.А. Дышин, К.Б. Рустамова** 23
- ◇ Особенности отверждения полиэфирного связующего, обусловленные разной длительностью воздействия ультрафиолетового облучения. **Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, Е.В. Крашенинникова** 27
- ◇ Влияние обработки поливинилхлорида на процесс десорбции пластификатора. **А.В. Дедов** 31

Синтез и технология полимеров

- ◇ Дисперсионная полимеризация *n*-бутилакрилата под действием сополимеров акриловой кислоты и N-изопропилакриламида. **Н.С. Серхачева, Е.В. Черникова, Н.И. Прокопов, М.С. Балашов, В.В. Огай, Р.В. Томс** 34

Сырьё и вспомогательные материалы

- ◇ Влияние наполнителя на свойства композиций на основе эпоксидного олигомера. **А.Ю. Мусаева** 39
- ◇ Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы. **А.В. Косточко, З.Т. Валишина, Р.Я. Дебердеев** 41

Анализ и методы расчёта

- ◇ Поляризационный эффект в природном полимере целлюлозе. **Н.Н. Матвеев, В.В. Саушкин, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын** 45
- ◇ Температурные и остаточные напряжения в изделиях, полученных методами термоформования. **М.А. Шерышев** 47

Переработка

- ◇ Изотермы кристаллизации нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов. **У.М. Мамедли, А.А. Гасанова, Ф.А. Мустафаева, Р.Ш. Гаджиева, Р.В. Курбанова, Н.Т. Кахраманов** 49
- ◇ Реологическое поведение бинарной полимерной композиции. **В.И. Корчагин, Л.Н. Студеникина, М.В. Шелкунова** 52

Применение

- ◇ Полимерные упаковочные материалы для пищевой промышленности: классификация, функции и требования (обзор). **И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде** 56

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. Шершнев

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 30.10.2019 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 1005

www.macizdat.ru

Процессы направленного синтеза и модификации полимеров

Processes of the directed synthesis and modification of polymers

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Обобщены результаты работ кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по изучению процессов полимеризации и сополимеризации мономеров в присутствии высокоэффективных иницирующих систем, по разработке процессов направленного синтеза и модификации полимеров с целью создания новых полимерных материалов медико-биологического назначения.

Ключевые слова: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии пластмасс, научные школы, медицинские полимеры, полимеры N-винилсукцинимиды, полимеры N-виниламидоуксусной кислоты, применение медицинских полимеров, кинетика полимеризации и сополимеризации, композиционная однородность сополимеров, регулирование реакционной способности мономеров, полимеризация в присутствии хелатных комплексов металлов переменной валентности.

The results of work of the Department of Chemical Technology of Plastics of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) on the study of polymerization and copolymerization of monomers in the presence of highly efficient initiating systems, on the development of processes of the directed synthesis and modification of polymers to create new polymeric materials for medical and biological purposes are summarized.

Keywords: St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Department of Chemical Technology of Plastics, scientific schools, medical polymers, N-vinylsuccinimide polymers, N-vinyl amide hydrosuccinic acid polymers, use of medical polymers, polymerization and copolymerization kinetics, compositional homogeneity of copolymers, reactivity control monomers, polymerization in the presence of chelated metal complexes of variable valence.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-3-7

В 1929 году в Ленинграде была создана первая в СССР и первая в мире кафедра химической технологии пластмасс. В 2019 году старейшей научной полимерной школе в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) исполнилось 90 лет.

С момента создания кафедра занималась не только подготовкой инженерных кадров, но и активно проводила научные исследования как фундаментального, так и прикладного характера. В журнале «Пластические массы» уже были опубликованы статьи о кафедре [1–3], но в этих материалах содержалась информация в основном об истории кафедры, преподавателях, организации учебного процесса, направлениях подготовки. В данной статье изложены основные направления выполняемых на кафедре фундаментальных научных исследований.

Формирование тематики и направленности научной деятельности кафедры

Основатель научной школы, первый заведующий кафедрой, выдающийся русский ученый, член-корреспондент АН СССР, профессор Сергей Николаевич Ушаков (1893–1964 гг.) являлся научным руководителем и инициатором многих исследований, выполнявшихся на кафедре в первые десятилетия ее существования. Главными в его научной деятельности стали работы в области синтеза, полимеризации и сополимеризации виниловых соединений. В частности, Сергеем Николаевичем с сотрудниками изучены процессы сополимеризации различных сложных виниловых эфиров с ненасыщенными кислотами, а также различных акрилатов со сложными виниловыми эфирами, аллилацетатами, замещенными стиrolами; предложены новые методы расчета констант сополимеризации; установлена возможность одновременного протекания процессов сополимеризации двух мономеров по радикальному и ионному механизму. Изучались реакции в цепях полученных

полимерных продуктов, в основном поливинилового спирта, его производных и многочисленных сополимеров. В результате был заложен фундамент для продолжения исследований, во многом определивший тематику НИР кафедры как на ближайшие, так и на последующие годы.

С.Н. Ушаков известен как автор фундаментальной двухтомной монографии по синтезу поливинилового спирта и его производных [4]. Изложенные в монографии результаты научных исследований до сих пор актуальны и представляют значительный интерес. Многие исследователи, приступая к получению производных поливинилацетата, выбирая методику проведения эксперимента, анализируя результаты исследований, используют материалы, опубликованные в этой монографии.

В середине XX века сформировалась новая область полимерной науки – химия биомедицинских полимеров, одним из направлений которой является синтез полимерных лекарственных веществ. Основные научные положения нового перспективного направления были сформулированы в конце 50-х – начале 60-х годов XX века Сергеем Николаевичем Ушаковым [5].

С.Н. Ушаков исходил из способности биологически активных веществ (БАВ) сохранять фармакологическую активность при их химическом сочетании с водорастворимыми полимерами. При этом открывались возможности получения качественно новых, более эффективных лекарств, обладающих пролонгированным действием при более низкой токсичности. Для реализации этой идеи необходимо было выбрать нетоксичный полимер-носитель, содержащий реакционноспособные группы, которые могут образовывать связи с лекарственным веществом. В связи с этим стали развиваться работы по поиску и синтезу новых функциональных гидрофильных мономеров, разработке способов получения полимеров, исследованию реакционной способности мономеров в

реакциях полимеризации и сополимеризации, реакционной способности функциональных групп в зависимости от химического строения и конформации макромолекул.

Сергей Николаевич Ушаков одновременно руководил несколькими научными коллективами (кафедра химической технологии пластмасс, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР), поэтому научные исследования в области создания медицинских полимеров развивались как в академическом институте, так и в вузе.

В 60-е годы XX века на кафедре сформировались два основных направления фундаментальных НИР. Первое было связано с развитием исследований в области получения полимеров медико-биологического назначения и лекарственных препаратов пролонгированного действия с использованием полимеров-носителей БАВ, второе – с изучением процессов полимеризации и сополимеризации мономеров в присутствии высокоэффективных иницирующих систем, в основном на основе хелатных комплексов металлов переменной валентности.

По данной тематике работали сотрудники проблемной лаборатории кафедры, которая существовала до начала 90-х годов XX века, также выполнялись диссертационные и дипломные работы. По мере выполнения исследований их тематика расширялась, в сферу интересов вовлекались новые мономеры, разрабатывались новые способы получения полимеров и сополимеров, изучались процессы модификации (со)полимеров, их свойства и возможные области применения. Использовались различные физико-химические методы исследования, а также оборудование для определения физико-механических, теплофизических, термических, электрических и других свойств синтезированных полимеров. При этом руководителем перед исследователем всегда ставилась цель не просто изучить протекающие химические реакции, кинетику процесса, но и разработать оптимальные режимы получения продукта с определенными характеристиками (составом, растворимостью, молекулярной массой, строением макроцепи, композиционным распределением и др.). То есть выполняемые НИР приобретали характер исследований по разработке процессов направленного синтеза полимеров с заданным комплексом свойств. Отдельные этапы работ выполнялись совместно с учеными других исследовательских институтов, медицинских организаций, промышленных предприятий. Для оптимизации процессов, расчета кинетических параметров использовались математические методы планирования и обработки результатов эксперимента, по мере совершенствования вычислительной техники, появления компьютеров, разрабатывалось программное обеспечение.

Исследования по синтезу медицинских полимеров и полимеров-носителей БАВ

В качестве базовых полимеров-носителей С.Н. Ушаковым были выбраны синтетические карбоцепные полимеры – поливиниловый спирт и поливинилпирролидон. В дальнейшем перечень полимеров-носителей существенно дополнился другими полимерами.

Еще в середине 50-х годов XX века по инициативе С.Н. Ушакова были начаты работы по синтезу N-винилимидов дикарбоновых кислот. Первая статья была опубликована в 1957 году [6], и она положила начало проведению систематических фундаментальных исследований по изучению кинетики (со)полимеризации N-винилсукцинимидов и N-винилфталимидов в разных средах [7–11], их модификации [12–13] и созданию полимеров-носителей БАВ [14]. Работы по изучению процессов получения полимеров N-винилфталимида продолжались на протяжении 15 лет и затем были прекращены, работы с полимерами на основе N-винилсукцинимидов (ВСИ) продолжаются до настоящего времени.

Комплекс требований, предъявляемых к полимерам медико-биологического назначения по молекулярной массе, композиционной однородности, токсичности, перспективы практической реализации разработанных материалов и их опытно-промышленного производства потребовали развития научно-исследовательских работ, направленных на совершенствование технологии получения полимеров, расширение их ассортимента, синтеза сополимеров с новыми функциональными группами.

Решение этой комплексной задачи включало несколько этапов:

- выбор условий получения растворимых полимеров ВСИ, обладающих необходимой молекулярной массой и заданной структурой;

- изучение кинетических закономерностей радикальной полимеризации и сополимеризации N-винильных мономеров, отличающихся по строению заместителя, в разных средах;

- установление влияния природы реакционной среды на относительную активность мономеров, кинетические параметры процессов полимеризации и сополимеризации, определение возможности и условий целенаправленного регулирования относительной активности мономеров;

- синтез сополимеров с улучшенным чередованием звеньев;

- проведение реакций в цепях полимеров и создание процессов направленного гидролиза мономерных звеньев в макроцепи;

- исследование свойств и возможных областей применения полимеров на основе N-винильных мономеров и их полимераналогов.

Для расширения ассортимента медицинских полимеров на основе ВСИ были использованы в качестве сомономеров винилацетат (ВА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГОЭМА), *n*-бутилакрилат (БА) и др. Для изучения влияния природы заместителя и реакционной среды на кинетику реакций (со)полимеризации также был использован другой N-винильный мономер – N-винил-3(5)метилпиразол (ВМП). Экспериментальные результаты выполненных исследований были опубликованы в обобщающих статьях и обзорах.

В результате проведенных исследований были разработаны новые способы получения полимеров, новые методики исследования кинетики полимеризации и сополимеризации, расчета кинетических параметров, новые методы расчета констант сополимеризации [15–19], оценки чередования звеньев в цепях сополимеров, включая влияние предконцевых звеньев [20–23], разработаны компьютерные программы обработки результатов эксперимента.

Полимеры на основе ВСИ и их полимераналоги – (со)полимеры N-виниламидоэтантарной кислоты (ВАЭК) – стали основой для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия, гидрогелей медицинского назначения.

Изучение гидролитической устойчивости мономерных звеньев в макроцепях гомо- и сополимеров показало возможность проведения направленного гидролиза с сохранением или модификацией отдельных звеньев. Например, проводя гидролиз сополимеров ВСИ с винилацетатом, в зависимости от условий реакции можно получать сополимеры ВСИ с виниловым спиртом (ВС) или сополимеры ВАЭК с ВС [24–26]. Используя сополимеры ВСИ с акриловыми сомономерами – 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГОЭМА) и *n*-бутилакрилатом (БА), можно проводить гидролиз, сохраняя звенья акриловых сомономеров и получая сополимеры ВАЭК с ГОЭМА или ВАЭК с БА [25–28].

С применением водорастворимых нетоксичных сополимеров ВАЭК с виниловым спиртом получены полимерные соединения БАВ различного спектра фармакологической активности: антибактериальные, противовирусные, обезболивающие и антиаритмические [29–39]. С использованием сополимеров ВСИ с БА и их полимераналогов созданы пленочные материалы, рекомендуемые в качестве покрытий на раны кожи [40, 41], на основе сополимеров ВСИ с ГОЭМА – покрытия готовых лекарственных форм, гидрогели различного назначения [42–47].

При создании полимеров-носителей БАВ очень важным является выбор реакционной среды. Правильный выбор растворителя, концентрации мономеров, инициатора при проведении (со)полимеризации определяет, во-первых, возможность получения растворимых или нерастворимых полимеров, во-вторых, значение молекулярной массы полимеров [48–51].

При синтезе полимеров-носителей БАВ необходимо выбирать такие условия проведения реакций, которые способствуют получению композиционно однородных сополимеров. Поэтому возникает необходимость регулирования реакционной способности мономеров.

В настоящее время известны многие факторы, которые оказывают воздействие на реакционную способность мономеров, радикалов, константы скоростей элементарных реакций и brutto-кинетику сополимеризации. При обобщении сведений, приведенных в ряде литературных источников, был выявлен 21 фактор [49]. При этом необходимо учитывать, что возможно одновременное проявление нескольких факторов, что обусловлено особенностями строения используемых мономеров, растворимостью мономеров и полимеров в используемых растворителях, а также многими другими причинами.

В результате многолетних исследований по изучению кинетики гомополимеризации и сополимеризации ВСИ в разных средах [52–61] установлена возможность регулирования чередования мономерных звеньев в макроцепях с учетом следующих факторов:

- химического строения ВСИ и сомономеров, возможности их комплексообразования друг с другом или с молекулами растворителей, инициаторов;
- химического строения, электронодонорной способности и полярности растворителей;
- взаимной растворимости компонентов, гомофазности или гетерофазности процесса.

Ранее для получения растворимых полимеров ВСИ [7–11] использовали органические растворители. При проведении комплексных исследований по изучению особенностей полимеризации и сополимеризации ВСИ [52–61], ГОЭМА [62–66], ВМП [67–75] были разработаны новые энергосберегающие способы получения полимеров в экологически чистом растворителе воде [48, 51, 76–88]. Доказана возможность применения водорастворимых окислительно-восстановительных иницирующих систем для проведения полимеризации не только в воде, но и в смесевых растворителях [67, 68]. Исследования влияния природы реакционной среды на кинетику процессов (со)полимеризации, комплексообразования в системах мономер-растворитель, мономер-мономер расширили теоретические представления о возможности регулирования реакционной способности мономеров, позволили дать количественную оценку изменения значений констант сополимеризации и параметров реакционной способности мономеров [89–93].

Использование физико-химических методов исследования [94–98] позволило расширить теоретические представления о процессах, протекающих при синтезе полимеров. Результаты исследований по получению медицинских полимеров на основе ВСИ и ГОЭМА обобщены в монографиях [99–101].

(Со)полимеризация мономеров в присутствии иницирующих систем на основе хелатных комплексов металлов переменной валентности

Во второй половине XX века на кафедре активно проводились исследования по изучению реакций полимеризации и сополимеризации с использованием систем на основе комплексных солей металлов переменной валентности (марганца, кобальта, никеля, меди и др.). Особенностью таких систем является образование активного центра комплексного типа, активность и селективность которого по отношению к мономерам разного строения можно варьировать в широком диапазоне. В результате проведенных исследований были разработаны технологические процессы синтеза низкомолекулярного полистирола, высокомолекулярного неразветвленного поливинилацетата, высокомолекулярного поливинилового спирта и др. [102–111].

Например, в результате полимеризации винилацетата (ВА) в дисперсии с использованием в качестве инициатора триацетиллацетоната марганца (ТАМ) получен поливинилацетат линейного строения с молекулярной массой более 1 000 000 [112–114], имеющий температуру стеклования 41°C. Реакциями в цепях данного полимера синтезирован высокомолекулярный поливиниловый спирт. Продолжались исследования по изучению механизмов реакций полимеризации и модификации полимеров. Изучен механизм иницирования полимеризации с использованием ТАМ и систем ТАМ-кислота [115–118].

Установлено, что на стадии иницирования ВА образует комплекс с ТАМ. Это оказывает сильное влияние на кинетику реакции полимеризации ВА и, еще в большей степени, на кинетику сополимеризации ВА с другими мономерами. При изучении сополимеризации ВА с мономерами, превосходящими его по реакционной способности — с ВСИ, ВМП, ГОЭМА — отмечено сближение относительной активности мономеров, что позволяет получать сополимеры с улучшенным чередованием звеньев [119–121]. Впервые синтезированы сополимеры ВА со стиролом, метилметакрилатом, содержащие значительные количества звеньев ВА.

Литература

1. Николаев А.Ф. Из истории кафедры химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ) // Пласт. массы. – 2001. – № 10. – С. 3–5.
2. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Формирование научной школы кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 4–6.
3. Лавров Н.А. К юбилею старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 3–6.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
5. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения – Л: Медгиз, 1962. – 42 с.
6. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 3. Синтез N-винилимидов янтарной, фталевой и нафталевой кислот // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1957. – № 10. – С. 1235–1238.
7. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Красносельская И.Г. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 5. Полимеризация винилсукцинимидов // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1959. – № 9. – С. 1627–1630.
8. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Гринбург Р.Б. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 6. Совместная полимеризация винилсукцинимидов и метилметакрилата // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1959. – № 9. – С. 1631–1635.
9. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Мош В. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 7. Совместная полимеризация винилсукцинимидов и стирола // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1959. – № 10. – С. 1818–1821.
10. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Даниэль Н.В. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 8. Полимеризация винилсукцинимидов в водном растворе // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1961. – № 7. – С. 1330–1336.
11. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Мишкилеева Л.С. Сополимеризация N-винилсукцинимидов и винилацетата // Высокомолекуляр. соед. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 287–291.
12. Николаев А.Ф., Даниэль Н.В., Торопцева А.М. и др. Получение и свойства поли-N-винилсукцинимидной кислоты // Высокомолекуляр. соед. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 292–296.
13. Скороходов С.С., Ванштейн А.А. Поливиниламин и его производные. 1. Синтез поливиниламина и его карбоксиметильного производного из поливинилсукцинимидов // Высокомолекуляр. соед. – 1960. – Т. 2, № 9. – С. 1405–1408.
14. Бондаренко В.М. Новые водорастворимые сополимеры на основе N-винилсукцинимидов для ионного связывания физиологически активных соединений // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 78–96.
15. Макаров К.А., Николаев А.Ф., Соловьева Т.К. О взаимосвязи величин дипольных моментов мономеров с константами их сополимеризации // Высокомолекуляр. соед. – 1970. – Т. 12, № 7. – С. 485–486.
16. Макаров К.А., Николаев А.Ф., Ткачук И.Н. О взаимосвязи произведения констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ и энергий локализации // Высокомолекуляр. соед. – Сер. Б. – 1973. – Т. 15, № 9. – С. 706–709.
17. Лавров Н.А., Саутин С.Н. Методы расчета констант бинарной радикальной сополимеризации: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1982. – 36 с.
18. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е., Хартман К. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1986. – 72 с.
19. Лавров Н.А., Драчева О.А. Расчет кинетических параметров радикальной полимеризации и сополимеризации с использованием ЭВМ: Учебное пособие / СПбГТИ(ТУ). – СПб., 1995. – 19 с.
20. Лавров Н.А., Саутин С.Н., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф. Константы бинарной сополимеризации N-винилсукцинимидов с 2-оксипропилметакрилатом с учетом влияния предпоследнего звена // Высокомолекуляр. соед. – Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 1. – С. 21–23.
21. Лавров Н.А., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. Кинетические закономерности сополимеризации N-винилсукцинимидов с 2-оксипропилметакрилатом // Высокомолекуляр. соед. – Сер. Б. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 142–144.
22. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. К вопросу о расчете внутримолекулярного распределения в сополимерах // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 1. – С. 92–95.
23. Лавров Н.А. Расчет чередований звеньев в сополимерах: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1988. – 19 с.
24. Лавров Н.А. К вопросу о кинетике получения (со)полимеров N-винилсукцинимидов и их полимераналогов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 6. – С. 1415–1419.
25. Лавров Н.А. Особенности щелочного гидролиза N-винильных и акриловых полимеров // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 24–28.
26. Лавров Н.А. Процессы направленного синтеза медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимидов // Пласт. массы. – 2008. – № 8. – С. 22–30.

27. Лавров Н.А., Чуднова В.М., Николаев А.Ф. Направленный гидролиз сополимеров N-винилсукцинимид с 2-оксипропилметакрилатом // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 1554–1558.
28. Лавров Н.А. Химическая модификация и свойства полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 7–8. – С. 3–10.
29. Лавров Н.А., Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Особенности получения, свойства и перспективы использования (со)полимеров N-винилсукцинимид // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 8. – С. 1356–1363.
30. Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Материалы на основе сополимеров N-виниламида янтарной кислоты для медицинского применения // Пласт. массы. – 2000. – № 3. – С. 42–45.
31. Лавров Н.А., Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Свойства полимеров на основе N-винилсукцинимид // Пласт. массы. – 2001. – № 10. – С. 5–9.
32. Shal'nova L.I., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. Possibility of predicting prolongation of the pharmacological action of biologically active polymeric substances // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 11. – P. 21–27.
33. Шальнова Л.И., Сельков С.А., Платонов В.Г., Антонова, Лавров Н.А., Машина Л.С. О перспективах применения карбоксилсодержащих (со)полимеров регулируемого строения // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 3. – С. 14–19.
34. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 19 (45). – С. 55–60.
35. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Свойства полиэлектролитов на основе (со)полимеров N-винилсукцинимидовой и кротоновой кислот как носителей биогенных веществ // Пласт. массы. – 2015. – № 1–2. – С. 21–27.
36. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Specific Features of Preparation of Polymer-Carriers of Physiologically Active Substances Based on N-vinylsuccinimide Derivatives // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No. 3. – P. 202–204.
37. Лавров Н.А. Водорастворимые полимеры-носители биологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимид // Пласт. массы. – 2013. – № 8. – С. 19–27.
38. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Гелеобразующие композиции на основе производных (со)полимеров N-винилсукцинимид и поливинилового спирта как биофункциональные сорбенты // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 8. – С. 39–44.
39. Лавров Н.А. Синтез, модификация и применение медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимид // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 46 (72). – С. 68–75.
40. Шальнова Л.И., Чуднова В.М., Трофимова Е.А. Пленочные материалы на основе сополимеров N-винилсукцинимид с бутилакрилатом // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 29–34.
41. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Self-fixing medicinal films based on copolymers of N-vinylsuccinimide with *n*-butyl acrylate // Polymer Science. Ser. D. – 2009. – Vol. 2, № 2. – P. 97–101.
42. Лавров Н.А. Свойства и перспективы использования новых (со)полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 8. – С. 1896–1901.
43. Крыжановская Т.С., Лавров Н.А. Применение полимеров в медицине // Пласт. массы. – 1995. – № 2. – С. 44–47.
44. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С. Полиакрилаты в медицине // Пласт. массы. – 1995. – № 2. – С. 42–43.
45. Лавров Н.А., Бочарова Т.С., Вондрачек П. Гидрогели на основе сополимеров ОЭМА с акриловыми соединениями, модифицированные силиконовым каучуком // Пласт. массы. – 1991. – № 1. – С. 9–10.
46. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С., Вондрачек П. Свойства гидрогелей сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата, модифицированных силиконовым каучуком // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 11. – С. 2454–2456.
47. Lavrov N.A. Water-Soluble Copolymers of N-Vinylamidossuccinic Acid with 2-Hydroxy-ethylmethacrylate // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, № 2. – P. 73–76.
48. Lavrov N.A. Theoretical and practical aspects of the synthesis of medical polymers based on N-vinylsuccinimide in aqueous media // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 1. – P. 47–60.
49. Лавров Н.А. Теоретические основы синтеза полимерных производных N-винилсукцинимид – носителей биологически активных веществ // Пласт. массы. – 2013. – № 7. – С. 12–26.
50. Лавров Н.А. Теоретические проблемы синтеза медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимид // Полимеры и медицина. – 2005. – № 1. – С. 37–42.
51. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О молекулярной массе поли-N-винилсукцинимид и поли-2-гидроксиэтилметакрилата, получаемых в водных средах // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 10. – С. 2218–2220.
52. Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Баранова С.А. и др. Сополимеризация N-винилсукцинимид с винильными мономерами в диметилсульфоксиде // Высокомолекуляр. соед. – Сер. А. – 1981. – Т. 23, № 12. – С. 2639–2651.
53. Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Лавров Н.А., Степанов Е.М. Полимеризация N-винилсукцинимид в диметилсульфоксиде и получение полиэлектролитов на его основе // Журн. прикл. химии. – 1982. – Т. 55, № 12. – С. 2728–2732.
54. Лавров Н.А., Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. О влиянии способов получения на внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах N-винилсукцинимид с винилацетатом // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 618–621.
55. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Лавров Н.А., Саутин С.Н. Сополимеризация N-винилсукцинимид с 2-оксипропилметакрилатом в бензоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 5. – С. 732–735.
56. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимид с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 7. – С. 1648–1650.
57. Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимид с винилацетатом // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 28–32.
58. Лавров Н.А. Кинетические особенности гомополимеризации N-винилсукцинимид в разных средах // Пласт. массы. – 2002. – № 7. – С. 10–15.
59. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимид с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Пласт. массы. – 2002. – № 9. – С. 20–26.
60. Лавров Н.А. Реакционная среда и кинетика сополимеризации N-винилсукцинимид // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1409–1414.
61. Лавров Н.А. Микроструктура сополимеров N-винилсукцинимид с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Пласт. массы. – 2007. – № 2. – С. 24–27.
62. Lavrov N.A. Kinetic features of the homopolymerisation of 2-hydroxyethylmethacrylate in various media // International Polymer Science and Technology. – 2004. – Vol. 31, № 5. – P. 44–59.
63. Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата. // Пласт. массы. – 2003. – № 3. – С. 26–33.
64. Лавров Н.А. Синтез и модификация 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 3–4. – С. 19–22.
65. Лавров Н.А. Межмолекулярные взаимодействия и кинетика сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом // Пласт. массы. – 2018. – № 9–10. – С. 12–16.
66. Лавров Н.А. Влияние полярности среды на кинетику полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 11–12. – С. 22–28.
67. Лавров Н.А., Стулова О.В. Сополимеризация винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом в водно-органических средах // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2619–2621.
68. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винил-3(5)метилпиразола с акриловой кислотой в смеси вода - диметилсульфоксид // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 11. – С. 1915–1916.
69. Лавров Н.А. Кинетические закономерности (со)полимеризации N-винил-3(5)метилпиразола // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 16–17.
70. Лавров Н.А., Цынбал Е.М. Сополимеризация N-винил-3(5)метилпиразола с винилацетатом в присутствии триацетилacetоната марганца // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2108–2110.
71. Лавров Н.А. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 6. – С. 1420–1422.
72. Лавров Н.А. Влияние среды на кинетику (со)полимеризации и свойства (со)полимеров N-винил-3(5) метилпиразола // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 5. – С. 781–788.
73. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Ведерников В.В. Сополимеризация винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т.30, №10. – С.89–92.
74. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. Свойства сополимеров винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т.63, №5. – С.1204–1205.
75. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, № 9. – P. 17–27.
76. Лавров Н.А., Ворожбянова Е.Ю., Лаврова Т.В. Кинетика полимеризации N-винилсукцинимид в воде в присутствии иницирующей системы персульфат аммония - аскорбиновой кислоты // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1547–1550.
77. Лавров Н.А. Энергосберегающие процессы (со)полимеризации ОЭМА // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 12–16.

78. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Мочалова И.Ю. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с метакриловой кислотой в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 11. – С. 2456–2457.
79. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Сергеева Е.П. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 9. – С. 2004–2006.
80. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Лепшина Е.М., Лаврова Т.В. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2111–2114.
81. Лавров Н.А. Кинетика энергосберегающих процессов получения (со)полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2115–2120.
82. Лавров Н.А., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф. Полимеризация 2-оксизтилметакрилата, инициируемая окислительно-восстановительной системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 610–613.
83. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии кислорода воздуха на полимеризацию 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемую окислительно-восстановительной системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 11. – С. 2591–2593.
84. Лавров Н.А., Москалева И.В., Лаврова Т.В. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемая системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота в водно-органических средах // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 12. – С. 2789–2793.
85. Лавров Н.А. О молекулярной массе поли-N-винилсукцинимиды, получаемого в воде в присутствии инициирующей системы персульфат аммония-аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 2. – С. 339–341.
86. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с 2-гидроксиэтилметакрилатом в воде // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 12–18.
87. Lavrov N.A., Shal'nova L.I., Kulikova I.G. Polymerization of N-Vinylsuccinimide in Water in the Presence of Redox Initiating Systems // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, № 2. – P. 83–85.
88. Лавров Н.А. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с карбоксилсодержащими мономерами // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 6. – С. 25–31.
89. Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, № 2. – P. 173–178.
90. Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, № 4. – P. 443–447.
91. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. Радиальная полимеризация молекулярных комплексов малеинового ангидрида с некоторыми N-винильными соединениями // Высокомолекул. соед. – Сер. Б. – 1974. – Т. 16, № 1. – С. 14–16.
92. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. Донорно-акцепторные комплексы малеинового ангидрида с N-винильными мономерами в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекул. соед. – Сер. Б. – 1973. – Т. 15, № 10. – С. 737–740.
93. Лавров Н.А. О комплексобразовании N-винильных соединений с малеиновым ангидридом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 18 (44). – С. 30–31.
94. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Особенности конформации (со)полимеров N-винилсукцинимидовой и малеиновой кислот // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 31–34.
95. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Рупышев В.Г. Вискозиметрическое исследование водных растворов сополимера винилового спирта и N-виниламидоуксусной кислоты // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1973. – Т. 16, № 11. – С. 1732–1736.
96. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Электрометрический метод и параметры контроля содержания мономеров в сополимерах N-винилсукцинимиды медицинского назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 5. – С. 38–45.
97. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шальнова Л.И. Исследование свойств растворов сополимеров виниламидоуксусной кислоты // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 7. – С. 1601–1605.
98. Lavrov N.A. Characteristics of the alkaline hydrolysis of N-vinyl and acrylic polymers // International Polymer Science and Technology. – 2002. – Vol. 29, № 11. – P. 38–45.
99. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
100. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
101. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
102. Николаев А.Ф. Ацетилацетонаты металлов и их применение в химических реакциях // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 3–11.
103. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И. Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 11–18.
104. Белгородская К.В. Комплексные соединения металлов переменной валентности – новые эффективные инициаторы процессов полимеризации и сополимеризации // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 69–77.
105. Евстафьева Г.М., Белгородская К.В., Николаев А.Ф. Получение поливинилацетатных латексов в присутствии трис-ацетилацетоната Mn (III) // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 28–31.
106. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Евстафьева Г.М. Об инициировании эмульсионной полимеризации сложных виниловых эфиров хелатами марганца (III) // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 11. – С. 2538–2542.
107. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И., Андреева Е.Д. О полимеризации винилацетата в присутствии трисацетилацетоната марганца и спиртов // Высокомолекул. соед. – 1971. – Т. А13, № 5. – С. 1018–1023.
108. Шибалович В.Г., Белгородская К.В., Каркозов В.Г. Новые каталитические системы на основе хелатных комплексов марганца (III) и их применение в процессах (со)полимеризации и отверждения // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 18–25.
109. Белгородская К.В. Модифицированные каталитические системы на основе трис-ацетилацетоната Mn (III). // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 31–38.
110. Снегирев А.П., Ржехина Е.К., Белгородская К.В., Овакимян Э.В. Полимеризация винилацетата в дисперсии, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца + уксусный ангидрид // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 25–27.
111. Rzhekhina E.K.; Lavrov N.A. Investigation of the emulsion polymerisation of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetate // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 11. – P. 29–32.
112. Лавров Н.А., Саутин С.Н., Холоднова Т.А., Кукушкина Н.П., Пигулевская О.А., Белгородская К.В., Николаев А.Ф. Способ получения поливинилацетата заданной молекулярной массы // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 12. – С. 2759–2761.
113. Лавров Н.А., Пигулевская О.А., Кукушкина Н.П., Белгородская К.В. О молекулярной массе поливинилацетата, получаемого в присутствии трисацетилацетоната марганца // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1983. – С. 10–14.
114. Кукушкина Н.П., Абрамова Н.К., Евстафьева Г.М., Лавров Н.А. Высокомолекулярный неразветвленный поливинилацетат // Пластмассы со специальными свойствами, их применение: Сб. науч. тр. – Л., изд-во ЛДНТП, 1979. – С. 45–48.
115. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Астафьева Н.А. Полимеризация 2-оксизтилметакрилата, инициируемая трисацетилацетонатом марганца (III) // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 1558–1561.
116. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Астафьева Н.А. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 2. – С. 431–432.
117. Лавров Н.А. Кинетические закономерности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемой системой трисацетилацетонат марганца – уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 6. – С. 1043–1045.
118. Лавров Н.А. Кинетические особенности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в присутствии инициирующих систем // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 7. – С. 1177–1179.
119. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Соломатин Ю.В. Влияние природы инициатора на процесс сополимеризации винилацетата с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 12. – С. 113–115.
120. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с винилацетатом в воде, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 9. – С. 1547–1550.
121. Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, № 3. – P. 274–278.

**Получение и перспективы применения сополимеров гидразида
N-винилсукцинаминовой кислоты как носителя
биофункциональных веществ направленного действия**

**Obtaining and prospects for the use of hydrazide N-vinylsuccinamic acid copolymers
as a carrier of biofunctional substances with directional effect**

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

L.I. SHAL'NOVA, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

lna@lti-gti.ru

В результате полимераналогичных превращений при взаимодействии с гидразином-гидратом сополимеров винилацетата с винилсукцинимидом и поливинилсукцинимидом получены водорастворимые (со)полимеры гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты. Методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, элементного анализа установлены их строение и состав. Показана возможность применения сополимеров в качестве носителей биофункциональных веществ кислотного характера.

Ключевые слова: винилсукциниид, сополимеры, полимераналогичные превращения, сополимеры гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты, носители, биофункциональные вещества

Water-soluble (co) polymers of N-vinylsuccinamic acid hydrazide are obtained as a result of polymer-analogous transformations in the interaction of hydrazine-hydrate of vinyl acetate copolymers with vinyl succinimide and polyvinyl succinimide. Using IR spectroscopy, potentiometric titration, elemental analysis, their structure and composition were established. The possibility of using copolymers as carriers of biofunctional substances of an acidic nature is shown.

Keywords: vinylsuccinid, copolymers, polymer-analogous transformations, copolymers of N-vinylsuccinamic acid hydrazide, carriers, biofunctional substances

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-8-10

Полимеры как модификаторы лекарственных веществ, а также обладающие собственной биологической активностью, в настоящее время широко применяются для разработки эффективных лекарственных препаратов различного спектра фармакологического действия [1–4]. Сополимеры N-винилсукцинимид (ВСИ) и производные их полимераналогичных превращений имеют функциональные свойства полимеров-носителей биологически активных веществ (БАВ) и обладают собственной фармакологической активностью [1, 3, 5, 6]. Сополимеры N-винилсукцинаминовой кислоты с виниловым спиртом (ВСАК-ВС) или с N-винилпирролидоном (ВСАК-ВП) в результате включения в их структуру молекул лекарственных веществ обеспечивают расширение спектра и пролонгацию фармакологического действия, снижение токсичности и увеличение терапевтического индекса препаратов [1, 6, 7].

Значительное количество лекарственных веществ антибактериального, противовирусного, обезболивающего действия по химической природе являются аминооснованиями и, соответственно, в результате взаимодействия с карбоксильными группами с образованием ковалентных или ионных связей могут быть введены в макромолекулу полимерного модификатора [1, 5, 6]. В то же время для модификации БАВ с кислотными свойствами в структуре полимера необходимы реакционноактивные группы электрофильного характера. Введение гидразидных групп в структуру (со)полимеров N-винилсукцинаминовой кислоты определяет возможность их взаимодействия с БАВ кислотного характера.

Целью настоящей работы явилось получение сополимеров гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты с виниловым спиртом различного состава, пригодных для модификации биофункциональных веществ.

Сополимеры винилового спирта с N-винилсукцинаминовой кислотой, содержащей гидразидные группы, получали в результате взаимодействия сополимеров винилацетата с N-винилсукцинимидом

(ВА-ВСИ) и гидразина (гидразина-гидрата). Сополимеры ВА-ВСИ и поли-N-винилсукцинимид (ПВСИ) получали по ранее разработанному способу [6–8]. Гидразин-гидрат (ГГ) использовали квалификации «чистый».

Известно, что под воздействием ГГ реакции в цепях поливинилацетата легко протекают до образования поливинилового спирта (ПВС), а превращение ВСИ с раскрытием сукцинимидного цикла и образованием гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты (ГВСАК) было осуществлено в растворе метанола при 40°C [9].

Модификацию (со)полимеров ВСИ проводили в среде ГГ при температуре 90°C и перемешивании. При содержании звеньев ВСИ в сополимере 16 и 31 мол.% количество ГГ брали в избытке при мольном соотношении сополимера и ГГ 1:6, процесс проводили в течение 7 часов. В случае полимераналогичных превращений в цепях сополимеров с содержанием звеньев ВСИ 59 и 79 мол.%, а также для ПВСИ количество ГГ составляло двадцатикратный избыток от эквивалентного относительно полимера, и процесс продолжался 15 часов. На начальной стадии превращений реакции осуществляются в гетерогенных условиях. По мере протекания и завершения процесса сольволиза образуется полимер, растворимый в реакционной среде, и процесс заканчивается в гомогенных условиях. Затем из реакционной среды отгоняли ГГ при 50°C/6,665 кПа, загружали горячую дистиллированную воду (60–70°C) для получения раствора полимера до 10 масс.%, перемешивали, фильтровали и высаждали полимер в смесь ацетон-этанол, взятых в отношении 20:1 и при соотношении объемов раствора и осадителя 1:25. Выделившийся полимер отфильтровывали, еще раз растворяли, пересаждали и сушили при 20°C/1,33 кПа.

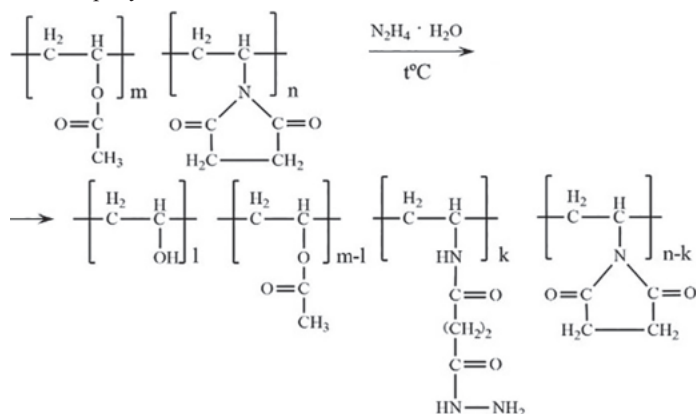
Продукты превращений сополимеров ВА-ВСИ с содержанием звеньев ВСИ 16 и 31 мол.% хорошо растворимы в воде. Продукты полимераналогичных превращений ПВСИ и сополимеров ВА-ВСИ, содержащих 59 и 79 мол.% ВСИ, плохо растворялись в

воде. Многократно повторяя операцию очистки полимеров пересаживанием удается выделить фракции, растворимые в воде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности протекания реакции гидразинолиза (сольволиза) сополимеров с большим содержанием звеньев ВСИ до образования водорастворимых полимеров.

Состав и строение полимерных соединений идентифицировали с применением элементного анализа, ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр IR Tracer-100, таблетки с бромидом калия), потенциометрического титрования (милливольтметр, рН-метр ЭВ-74). Потенциометрическое титрование и определение количества гидразидсодержащих звеньев в сополимерах проводили в среде пропиленгликоля или этиленгликоля с изопропиловым спиртом, взятых при соотношении объемов 1:1, и с использованием в качестве титранта хлороводородной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³ в той же спиртово-гликолевой смеси [10].

О превращении винилацетатных звеньев и образовании звеньев винилового спирта свидетельствуют исчезновение или уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний карбонила сложноэфирной группы (1740 см⁻¹) и исчезновение (уменьшение) полос, характерных для валентных колебаний связей углерод-углерод (1380 см⁻¹) и углерод-кислород (1250 см⁻¹, 1020 см⁻¹) звеньев винилацетата. Не полное исчезновение, а уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний связи углерод-кислород карбонила сложноэфирной группы свидетельствует о неполноте превращения звеньев ВА в сополимере. Раскрытие сукцинимидного цикла подтверждает исчезновение или уменьшение интенсивности полос валентных колебаний карбонила (1770 см⁻¹, 1700 см⁻¹) и появление полос, характерных для валентных колебаний карбонила амидной группы (1650 см⁻¹, 1530 см⁻¹).

На основании результатов ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования предложена схема превращений и образующихся продуктов:



В совокупности с данными элементного анализа и с использованием системы уравнений рассчитан состав полученных полимерных соединений (таблица 1).

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1$$

$$C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_4X_4 = K_c$$

$$H_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_4X_4 = K_H$$

$$X_1/M_1 + X_2/M_2 = X_3/M_3 + X_4/M_4$$

X_1, X_2, X_3, X_4 – содержание звеньев ВС, ВА, ГВСАК, ВСИ в сополимере, масс. доли;

C_1, C_2, C_3, C_4 – содержание углерода в звеньях ВА, ВС, ГВСАК, ВСИ, масс.%;

H_1, H_2, H_3, H_4 – содержание водорода в звеньях ВА, ВС, ГВСАК, ВСИ, масс.%;

M_1, M_2, M_3, M_4 – молярные массы звеньев ВА, ВС, ГВСАК, ВСИ.

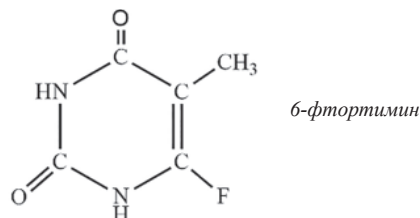
K_c и K_H – результаты элементного анализа содержания углерода и водорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что конверсия винилацетатных звеньев практически не зависит от состава исходного сополимера ВА-ВСИ, а степень превращения звеньев ВСИ уменьшается с увеличением их содержания в сополимере. Наблюдаемая зависимость согласуется с особенностями прохождения реакции щелочного гидролиза ПВСИ в присутствии гидроксида натрия. Известно [9], что скорость гидролиза ПВСИ до образова-

ния звеньев ВСАК уменьшается при увеличении степени превращения ПВСИ. Причиной этого считают проявление «эффекта соседа» и отталкивание образующимися ионизированными звеньями и участками макромолекулы атакующего нуклеофильного сольватирующего агента.

Синтезированные соединения представляют собой гидрофильные порошкообразные полимеры белого цвета, растворимые в воде, гликолях, диметилсульфоксиде, уксусной кислоте.

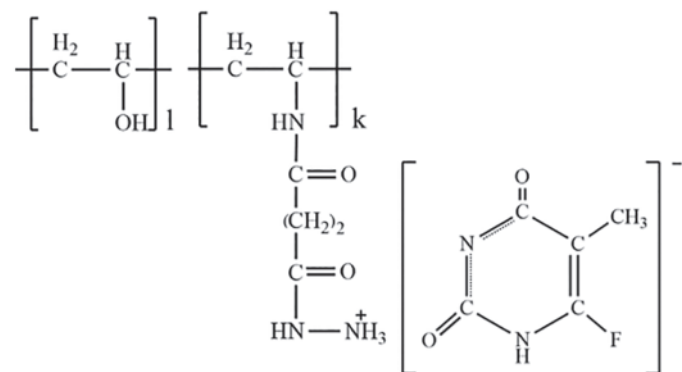
Водорастворимые сополимеры ВС-ГВСАК, содержащие 16 и 31 мол.% звеньев ГВСАК, были использованы для модификации 6-фтортимина, препарата противоопухолевого действия – аналога 5-фторурацила [11].



Синтез полимерных соединений 6-фтортимина (ФТ) осуществлен с целью улучшения его растворимости в воде, продления срока терапевтического действия и снижения токсичности. Взаимодействие фтортимина и сополимера ВС-ГВСАК, содержащего 16 или 31 мол.% звеньев ГВСАК, проводили в водном растворе при 20–60°C и эквимольном соотношении ФТ и ВС-ГВСАК с учетом содержания звеньев ГВСАК. После растворения сополимера ВС-ГВСАК в дистиллированной воде (2–3% раствор) загружали ФТ и при перемешивании процесс вели до полной гомогенизации реакционной среды. Раствор фильтровали, продукт реакции выделяли путем лиофильной сушки.

О наличии взаимодействия сополимера ВС-ГВСАК и фтортимина в водном растворе свидетельствуют данные УФ-спектроскопии (спектрофотометр UV-1800). Сравнение УФ-спектров водных растворов ВС-ГВСАК, ФТ и продукта их совместного присутствия показывает, что в совместном растворе полимера и ФТ наблюдаются уширение полосы при 270 нм, характерной для спектра ФТ, и смещение ее в высокочастотную область, свидетельствующие о реализации электронного перехода и межмолекулярном взаимодействии.

Сравнение ИК-спектров ВС-ГВСАК, ФТ и продукта их взаимодействия показало, что в спектре полимерного соединения (ВС-ГВСАК)–ФТ, в отличие от спектра ФТ, наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1725 см⁻¹, смещение полосы при 1650 см⁻¹ до 1630 см⁻¹, характерных для групп (C=O), и появление плеча при 1580 см⁻¹, характерного для валентных колебаний связи типа (C=N). Полученные результаты свидетельствуют об образовании ионной связи солевого типа и соответствующей структуры полимерных соединений:



Таким образом, в результате полимераналогичных превращений получены водорастворимые сополимеры винилового спирта и гидразид N-винилсукцинаминовой кислоты (ВС-ГВСАК), пригодные для модификации биологически активных соединений кислотного характера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки Российской Федерации (11.5362.2017/8.9)

Таблица 1. Результаты полимераналогичных превращений сополимеров ВА-ВСИ и ПВСИ.

Состав исходного сополимера, мол. %		Состав продуктов полимераналогичных превращений, мол. %				Конверсия звеньев, %	
ВА	ВСИ	ВА	ВСИ	ВС	ГВСАК	ВА	ВСИ
84	16	4,4	–	80,3	16,2	95,2	100
69	31	1,4	–	67,6	31,9	98,0	100
41	59	0,3	5,9	40,1	51,9	97,6	88,1
21	79	–	23,1	17,9	55,9	100	70,9
–	100	–	55,3	–	44,7	–	45,0

Литература

1. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под ред. Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова.–СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
 2. Назарова О.В., Потапенкова Л.С., Стуков А.Н., Золотова Ю.И., Журавская О.Н., Некрасова Т.Н., Панарин Е.Ф. Синтез, иммуномодулирующие и противоопухолевые свойства сополимеров диалкиламиноэтилметакрилатов с винилсахаридами // Хим.-фарм. журн. – 2017. – Т. 51, № 4. – С. 3–7.
 3. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Гелеобразующие композиции на основе производных (со)полимеров N-винилсукцинимиды и поливинилового спирта как биофункциональные сорбенты // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 8. – С. 39–44.
 4. Петрова В.А., Галагудза М.М., Скорик Ю.А. Получение сукцинил-хитиновых наночастиц для биомедицинского применения // Докл. АН. Химия, химическая технология. – 2018. – Т. 480, № 5. – С. 548–550.
 5. Shal'nova L.I., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. The possibility of predicting prolongation of the pharmacological action of biologically active polymer substances. // International Polymer Science and Technology. – 2012. – V. 39, No 11. – P. 21–27.
 6. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Антонова Г.М., Лавров Н.А., Машина Л.С. О перспективах применения карбоксилсодержащих (со)полимеров регулируемого строения // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 3. – С. 14–19.
 7. Lavrov N.A. and Shal'nova L.I. Specific Features of Preparation of Polymer – Carriers of Physiologically Active Substances Based on N-vinylsuccinimide Derivatives. // Polymer Science, Series D. – 2012. – V. 5, No 3. – P. 202–204.
 8. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
 9. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
 10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд. – М.: «Новая волна», издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 19 (45). – С. 55–60.

Использование сополимера винилхлорида с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности

Use of copolymer of vinyl chloride with vinyl acetate as a compatibilizer of polyvinyl chloride with low density polyethylene

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Рассмотрено влияние сополимера винилхлорида с винилацетатом на совместимость поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности при получении жестких ПВХ-пленок каландровым методом. Проанализировано изменение физико-механических свойств пленок при различном содержании полимера-совместителя.

Ключевые слова: поливинилхлорид, сополимер винилхлорида с винилацетатом, полиэтилен низкой плотности, вторичные отходы, рециклинг, совмещение, каландрование, полимерные пленки

The influence of a vinyl chloride – vinyl acetate copolymer on the compatibility of polyvinyl chloride and low density polyethylene in the production of rigid PVC films by the calender method is considered.

Keywords: polyvinyl chloride, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, low density polyethylene, secondary waste, a recycling, compatibilization, calendaring, polymeric films

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-11-13

Среди исследований прикладного характера, выполняемых на кафедре химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ) в последние годы, можно выделить работы по совершенствованию технологий ротационного формования термопластов [1–6] и получения жестких пленок на основе поливинилхлорида [7–10], созданию сосудов высокого давления из полимерных композитных материалов [11–14], разработке композиционных материалов триботехнического назначения на основе наполненных эпоксидных полимеров [15–17], модификации пеноматериалов конструкционного назначения [18–20], получению изделий из полимерных материалов методом 3D-печати [21–23], использованию вторичных отходов при переработке термопластов [24].

Одним из самых сложных вопросов вторичной переработки полимерных материалов является переработка многослойных изделий бытового назначения. Современные полимерные изделия, используемые для упаковки пищевых продуктов и лекарственных препаратов, состоят из двух или более слоев, в некоторых случаях – из пяти различных полимеров. Одной из самых распространенных является многослойная пленка на основе поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), получаемая путем горячей ламинации. Данный продукт используется в производстве упаковки, имеющей непосредственный контакт с пищей, она предпочтительна тем, что имеет достаточно высокие барьерные свойства при низкой себестоимости [7].

В настоящее время активно развивается рециклинг вторичного сырья, полученного при переработке полимерных пленок, с целью

возврата материала в производственный цикл. Рециклинг дублированных материалов может приводить к появлению в изготовленных изделиях различных дефектов, снижению их физико-механических свойств. Для решения данного вопроса в рецептуру надо вводить добавки, увеличивающие совместимость двух полимеров, находящихся в смеси – компатибилизаторы.

Совместимость полимеров (compatibility, verträglichkeit) – сложившийся в технологической практике термин, характеризующий способность различных полимеров образовывать друг с другом смеси с удовлетворительными механическими свойствами. Неограниченная взаимная совместимость обуславливает однофазность смеси при любом соотношении полимерных компонентов [25].

В качестве компатибилизатора для смеси ПВХ с ПЭНП был выбран сополимер винилхлорида с винилацетатом (ВХ-ВАц), совместимый как с поливинилхлоридом, так и с полиэтиленом низкой плотности. Рассматриваемый сополимер ВХ-ВАц имеют высокую степень совместимости с ПВХ за счет того, что оба составные звена данного сополимера (винилхлорид и винилацетат) хорошо совмещаются с макромолекулой поливинилхлорида [26].

В данной работе представлены результаты изучения эффективности использования ВХ-ВАц в качестве компатибилизатора ПВХ с ПЭНП. Степень совмещения полимеров оценивалась по физико-механическим параметрам: ударная прочность (кДж/м²), прочность при растяжении (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%). Для эксперимента были выбран ВХ-ВАц марки Vinnolit S 3157/11.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых пленок с введением совместителя Vinnolit S 3157/11.

Тип сырья	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
ПВХ	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5
Стабилизатор	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Смазки	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
Модификаторы	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Наполнитель (мел)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
ПЭНП (пленка FEST)	0,0	0,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Vinnolit S 3157/11	0,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

При получении тестовых образцов была использована стандартная рецептура для производства жесткой ПВХ-пленки. Рецептурный состав полученных пленок приведен в таблице 1.

Тестируемые пленки получены на лабораторной каландровой линии, включавшей в себя: лабораторный экструдер смеситель BUSS, четырехвалковый L-образный каландр, блок съемных валов, охлаждающие валы и узел намотки. Толщина полученных образцов пленок равна $350 \text{ мкм} \pm 10 \text{ мкм}$.

Для определения степени совместимости ПВХ с ПЭНП проведен анализ физико-механических параметров полученных пленок. В работах [27, 28] отмечено, что снижение механических свойств свидетельствует о плохой совместимости компонентов, так как плохо совмещенные полимерные смеси имеют множество внутренних дефектов [9].

Показатели ударной вязкости определяли на маятниковом копре. Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли при помощи разрывной машины РМ-4. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1–2 (на оси абсцисс указаны порядковые номера, соответствующие нумерации образцов из таблицы 2).

Из данных по ударной вязкости можно судить об увеличении совместимости смеси ПВХ и ПЭНП при содержании ПЭНП в рецептуре от 2 до 4%. Также в данном диапазоне наблюдается возрастание прочности при растяжении, что позволяет сделать вывод о том, что введение ВХ-ВАц приводит к увеличению когезионных сил на границе разделения фаз ПВХ/ПЭНП. Однако при содержании ПЭНП 5,0% прочность пленок снижается из-за недостаточного для компатибилизации содержания винилацетатных звеньев в системе.

Таблица 2. Физико-механические параметры полученных образцов пленок.

Образец	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Образец 1	330,6	33,3	109,3
Образец 2	370,7	37,6	113,4
Образец 3	383,6	42,9	>190
Образец 4	352,4	48,2	>190
Образец 5	335,5	49,6	>190
Образец 6	329,6	46,4	>190

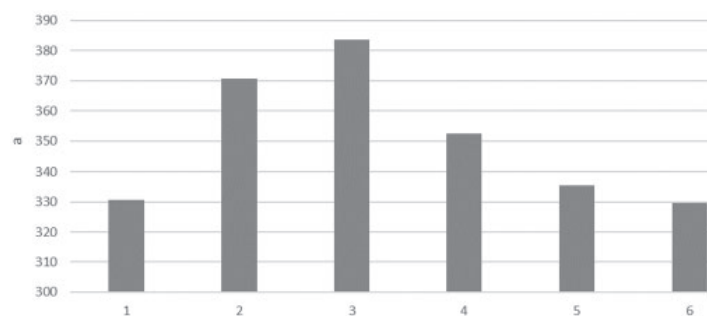


Рис. 1. Показатели ударной вязкости (а, кДж/м²) пленок, полученных с использованием ВХ-ВАц.

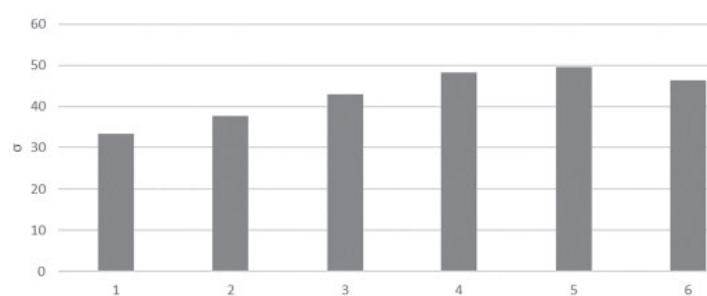


Рис. 2. Показатели прочности при растяжении (σ, МПа) пленок, полученных с использованием ВХ-ВАц.

Таким образом, результаты эксперимента показывают, что сополимер винилхлорида с винилацетатом можно использовать в качестве компатибилизатора при совместной переработке поливинилхлорида с полиэтиленом.

Литература

1. Лавров Н.А., Беседина К.С., Игуменов М.С. Комплексы ротационного формования // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 36–41.
2. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Полимерные материалы, перерабатываемые методом ротационного формования // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – № 9. – С. 9–12.
3. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. О разнотолщинности изделий из полиэтилена, получаемых методом ротационного формования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – № 7 (33). – С. 37–38.
4. Игуменов М.С., Лавров Н.А. Особенности ротационного формования термопластов // Пласт. массы. – 2016. – № 9–10. – С. 47–51.
5. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Никитина И.В., Беседина К.С. О режимах ротационного формования термопластов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 18 (44). – С. 27–29.
6. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С., Кузьмин В.В. Свойства изделий из линейного полиэтилена низкой плотности, получаемых методом ротационного формования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 20 (46). – С. 48–50.
7. Лавров Н.А., Ксенофонов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 29 (55). – С. 41–48.
8. Лавров Н.А., Ксенофонов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида // Пласт. массы. – 2016. – № 11–12. – С. 16–20.
9. Лавров Н.А., Колерт К., Белухичев Е.В., Лебединская Т.А. Влияние модификаторов ударопрочности на свойства жестких пленок из поливинилхлорида // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 3. – С. 40–42.
10. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонов В.Г., Колерт К. Проявление синергетического эффекта при использовании пентаэритрита в процессе стабилизации поливинилхлорида различными классами стабилизаторов // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 45–47.
11. Лавров Н.А., Игуменов М.С. Сосуд высокого давления из полимерных композиционных материалов // Пласт. массы. – 2018. – № 5–6. – С. 45–47.
12. Lavrov N.A., Igumenov M.S. A Technique for Production of High-Pressure Vessels from Polymer-Composite Materials // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, № 1. – P. 113–116.
13. Igumenov M.S.; Lavrov N.A. Features of the rotational moulding of thermoplastics // Journal: International Polymer Science and Technology. – 2017. – Vol. 44, № 10. – P. 39–45.
14. Igumenov M.S., Lavrov N.A. Adhesion of Linear Low-Density Polyethylene and Oligomers // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, № 1. – P. 55–58.
15. Kryzhanovskii V.K., Lavrov N.A., Kiemov Sh.N. The Effect of Disperse Fillers on the Thermomechanical Characteristics of Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, № 2. – P. 230–232.
16. Лавров Н.А., Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К. Триботехнические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 10. – С. 14–18.
17. Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К., Лавров Н.А. Деформация дисперсно-наполненных эпоксидных полимеров // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. – 2017. – № 4. – С. 13–14.
18. Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Исследование модифицированных эпоксидно-новолачных порошковых вспенивающихся композиций // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 3. – С. 23–25.
19. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенomатериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.

20. Дворко И.М., Мохов М.В. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирами // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 33–35.
21. Barskov V.V., Besedin S.N., Besedina K.S., Zabelin N.A., Matveev Yu.V., Rassokhin V.A., Lavrov N.A., Fokin G.A.. Regarding the Issue of Application of Advanced Polymeric Materials while Designing Low-Powered Turbo-Machines // International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR). – 2017. – Vol. 8. Issue 4. – P. 1708–1715.
22. Беседина К.С., Лавров Н.А., Барсков В.В. Применение аддитивных технологий при получении изделий из полимерных материалов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 44 (70). – С. 56–63.
23. Беседина К.С., Лавров Н.А., Панфилов Д.А., Барсков В.В. Свойства изделий из АБС-пластиков и полиамида, получаемых методом 3D-печати // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 45 (71). – С. 60–63.
24. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Использование технологических отходов в производстве изделий из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 56–59.
25. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Перевод с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
26. Уайт, Дж.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Перевод с англ. под ред. Е.С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2007. – 250 с.
27. Walsh D.J., Hoggins J.S., Macconnachie A. Polymer Blends and Mixtures / – Dordrecht / Boston / Lancaster.: Martinus Nijhoff Publishers, 1985. – 469 p.
28. Gompper G., Schick M. Soft Matter. Volume 1. Polymer Melts and Mixtures / – Darmstadt.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 285 p.

Обзор современных методов снижения горючести полимерных пен Review of modern flammability reduction methods of constructional foams

А.Д. ЮРЧЕНКО, Д.А. ПАНФИЛОВ

A.D. IURCHENKO, D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Рассмотрены современные методы снижения горючести новолачных, эпоксидных и эпоксидно-новолачных олигомеров, используемых для производства конструкционных пеноматериалов. Приведены результаты исследований по применению в качестве трудногорючих матриц хлорированных смол, в качестве антипиренов полифосфатов, вспучивающегося графита и галлуазитных нанотрубок.

Ключевые слова: пенопласты ПЭН-И, эпоксидно-новолачные пенопласты, антипирены, полифосфат, хлорированные смолы, вспучивающийся графит, галлуазитные нанотрубки, свойства пеноматериалов, модификация олигомерных композиций.

Modern methods for reducing the combustibility of novolac, epoxy and epoxy novolac oligomers used for the production of structural foams are considered. The results of studies on the application of chlorinated resins as fire-resistant matrix, polyphosphates, intumescent carbon, and hallocyde nanotubes as fire retardants are presented.

Keywords: polyfoams PEN-I, epoxy-novolac polyfoams, fire retardants, polyphosphate, chlorinated resins, intumescent carbon, hallocyde nanotubes, properties of foam materials, modification of powder compositions.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-14-19

Учёные кафедры химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета (ныне Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)) внесли в развитие отечественной полимерной науки вклад, который трудно переоценить. Одним из важных направлений работы кафедры явилось создание газонаполненных полимерных материалов (ГПМ) на олигомерной основе. ГПМ-пенопласты являются незаменимым продуктом в современной промышленности. Основной целью их применения служит снижение веса изделий и конструкций при сохранении высокой прочности. Современное машино- и авиастроение уже невозможно представить без ГПМ. Например, пенопласты используют для заполнения перегородок в летательных аппаратах, где каждый выигранный грамм веса приводит к снижению потребления дорогостоящего топлива или, соответственно, к увеличению дальности полета.

Огромный вклад в создание технологии одноупаковочных полуфабрикатов для получения термореактивных пенопластов внёс Анатолий Фёдорович Николаев, предложив в 1971 году способ и метод получения высокопрочных ГМП на основе эпоксидно-новолачного блоксополимера [1–4]. Большую роль в развитии направления сыграли работы сотрудников кафедры Тризно Май Степановны [1–3], Барсовой Виты Вениаминовны [3, 4], аспирантки Анисимовой Татьяны Григорьевны [4], заложив прочную научную основу для создания одних из самых востребованных отечественных конструкционных пеноматериалов. В 1986 году в коллектив пришёл Дворко Игорь Михайлович, который не только стал преемником научной школы, явился автором множества статей и трудов, разработок, но и впоследствии возглавил направление, сохранив ценные материалы, технологии и специалистов в сложные перестроечные годы. Благодаря работе Дворко И.М. удалось не только продолжать производство востребованных и в настоящее время пенопластов марок Тилен, ПЭН, но и развивать материалы, создавая новые продукты, отвечающие высоким требованиям и запросам современной промышленности [5, 6].

Существующие ГПМ широко востребованы, используются на более чем 100 предприятиях отечественной промышленности. Однако для применения пеноматериалов в гражданских судо-, авиа- и машиностроении важнейшей задачей является безопасность их ис-

пользования для человека: полимерные пены не только не должны выделять вредные вещества в процессе эксплуатации, но и быть стойкими к горению. Статья посвящена обзору современных методов снижения горючести полимерных пен на основе олигомерных композиций (ОК).

ОК – многокомпонентные системы-полуфабрикаты, основой которых являются эпоксидные, новолачные или эпоксидно-новолачные олигомеры, и пригодные для длительного хранения с последующим изготовлением высокопрочных и высококачественных газонаполненных материалов. Нашли применение в авиационной, машиностроительной, судостроительной, приборостроительной промышленности, в электротехнике и радиоэлектронике для герметизации и изоляции, а также в изготовлении топливной аппаратуры. Преимуществами этого класса материалов являются высокие физико-механические свойства, а также химическая стойкость [7].

У ОК имеется, однако, крупный недостаток: будучи органическими материалами, они в значительной степени подвержены горению [8], во многом из-за влияния содержащихся в них пластификаторов.

Хлорированные смолы

Одной из добавок для снижения горючести ОК являются хлорсодержащие пластификаторы.

Изучено действие пластификаторов-хлорпарафинов CP-470, Parachorine-380 и CP-1100, содержащих соответственно 47, 53 и 70–56% хлора. Особенно эффективным оказался хлорпарафин Parachorine-380, действие которого выражено в большей степени, чем у других хлорпарафинов и парафинов, содержащих хлор и бром. Parachorine-380 позволяет изготавливать материалы на основе эпоксидных смол с кислородным индексом (КИ) в 32–34% и температурой самоинициации 500–510°C. Кроме того, у таких материалов наблюдалась повышенная коррозионная устойчивость [9].

Хлорированные новолачные смолы [10] изготавливаются пропуском газообразного хлора через раствор 1-нитропропана. Хлорированная новолачная смола может быть модифицирована эпихлоргидрином.

Хлорированные фенол-формальдегидные новолаки [11] также могут быть изготовлены обработкой новолаков сульфурилхлоридом в присутствии пероксида бензоила или азобис(изобутиронитрила) и сливом продукта в бензен, диоксан или хлороформ.

В обоих случаях алифатические группы и кольца хлорированы, соответственно, отсутствует деградация цепей. Поскольку хлорированные новолаксы не отверждаются ГМТА, орто- и пара-положения в кольцах должны быть заблокированы [12].

Модификация вспучивающимся графитом

Для снижения горючести эпоксидно-новолачных пеноматериалов активно используется вспучивающийся графит (ВГ), структура которого представлена на рисунке 1 [13]. Он обладает устойчивостью к повышенным температурам, способностью поглощать энергию и перераспределять тепло [14].

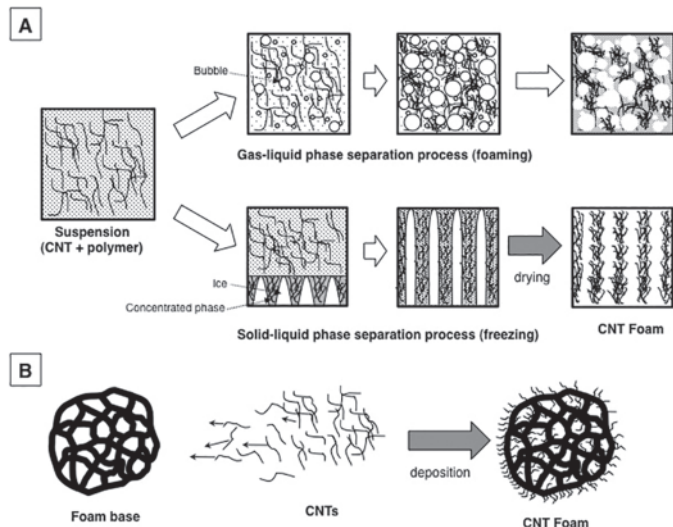


Рис. 1. Структура и действие вспучивающегося графита.

Для изучения влияния температуры и содержания ВГ на эпоксидные смолы был исследован композитный материал из эпоксидной смолы – диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА, рисунок 2), присадки дифенил диаминосульфона (ДДС) и неочищенного ВГ (истинная плотность 2,25 г/см³, средний диаметр d50 = 5–7 μm, удельная площадь поверхности 23,1 м²/г).

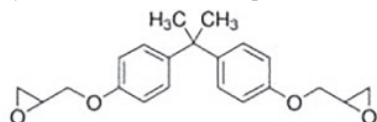


Рис. 2. Молекула диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА).

Результаты исследования показывают, что пик скорости выделения тепла (ПСВТ) увеличивается вплоть до добавления 25% масс. ВГ: вспучивание не происходило, а материалы отличались высокой пористостью.

Также рассматривался способ изготовления композитного материала из низкомолекулярной эпоксидной смолы ЭП (эпидиан 6, диглицидиновый эфир бисфенола А) с фенолформальдегидной смолой новолачного типа (Новолак Z молекулярной массы 570 г/моль), катализатор – 2-этил-4-метилимидазол, 3% масс. Стехиометрические количества эпоксидной и новолачной смол были нагреты до 80°C и смешаны до получения однородной структуры. После дегазации смеси был добавлен катализатор. Конечные продукты были получены в режиме нагревания до 150°C в течение 6 часов и до 180°C в течение 4 часов [15]. ВГ был изготовлен с использованием метода самовспучивания предварительно образовавшихся поперечных связей в полимере и последующей обработкой графитом при 900°C [16].

Свойства полученного пенопласта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства эпоксидно-новолачного пенопласта, полученного при 900°C с ВГ.

Свойство	Значение
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,2662
Плотность, г/см ³	1,8752
Порозность, %	85,8
Модуль Юнга, МПа	34
Прочность при сжатии, МПа	1,89
Электрическое сопротивление при комнатной температуре, Ω·см	1,53

Полученный материал является пенопластом с большим количеством пор разного размера и практически полным отсутствием микроскопических дефектов углеродного скелета. Это объясняется разрывом полимерных связей (в особенности эфирных связей С–О–С) при высокой температуре и выделением летучих веществ с низкой молекулярной массой.

Термогравиметрический анализ показал термическую устойчивость полученного материала при температурах до 900°C [13].

Созданию композитного материала из эпоксидной смолы и ВГ предшествовало исследование влияния макроскопических частиц ВГ, содержащих остаточные кислородные группы, на энтальпию и скорость реакций присоединения между ЭП и триэтилентетрамин (ТЭТА). Исследование подтвердило присоединение, особенно его ранние стадии. Было обнаружено повышение температуры стеклования на 18°C из-за содержания 10% масс. ВГ, а температура пика реакции присоединения уменьшилась с 101°C до 98°C. Это может объясняться теплопроводностью ВГ или пространственными эффектами.

Изучение содержания, геометрии и размера распределенных в композитном материале частиц ВГ на модуль упругости и коэффициент потерь позволяет выявить связь между структурой материала и его конечными огнезащитными свойствами [17].

Модуль упругости эпоксидного материала с добавлением раздробленного ВГ показал значительный рост как в стеклообразном, так и в эластичном состояниях пропорционально содержанию ВГ в эпоксидной матрице. Это объясняется эффектом сдерживания сегментарной подвижности полимерных молекул при температуре релаксации из-за добавления ВГ. Одновременно с этим возрастает и энергоёмкость материалов. Добавление ВГ также повышает температуру стеклования (ТС) композита благодаря встраиванию ВГ в полимерную сетку и ограничению ее подвижности до пресыщения структуры композита графитом.

Для испытания композита на сопротивление горению был использован метод калориметрии с потерей массы тела. Он позволяет в условиях, приближенных к реальному случаю возгорания, оценить сопротивление горючести эпоксидных композитов с ВГ [18, 19]. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства образцов негорючего композита, содержащего частицы ВГ.

Состав образца	ВВ, с	Время горения, с	ВТ, МДж/м ²	ССВТ, кВт/м ²	ССПМ, г/м ² ·с
ЭП/ТЭТА	33	247	48,5	739	35,4
+5 масс.% ВГ	37	246	44,1	579	34,1
+10 масс.% ВГ	40	507	43,8	576	15,3
+20 масс.% ВГ	45	467	37,1	434	17,7

(ВВ – время воспламенения, ВТ – выделение тепла, ССВТ – средняя скорость выделения тепла, СПМ – средняя скорость потери массы)

Результаты калориметрии показали, что добавление дробленого ВГ увеличивает время горения и воспламенения для всех исследованных композитов. Сильнее всего свойства сопротивления горению выражены у материалов с 10 и 20% масс. ВГ. Отдельно отмечается, что при увеличении ВГ снизились потери массы и тепла композитных материалов.

Изучение твердости материалов показало возрастание данного показателя с добавлением любого количества ВГ. При начальном значении твердости в 50 МПа (для ЭП/ТЭТА) добавление 5% масс. ВГ увеличило ее до 130 МПа (в 2,6 раза). В дальнейшем наблюдается менее значительный рост твердости, не пропорциональный количеству ВГ.

Модификация галлуазитными нанотрубками

Галлуазитные (Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O) нанотрубки (ГНТ) являются дешевой альтернативой ВГ [20, 21].

ГНТ обладают сходной с углеродными нанотрубками геометрией [22, 23], биологически инертны и доступны для добычи в естественной среде. Исследования подтвердили эффективность снижения горючести полипропилена, поливинилового спирта, полиамида 6, полиэтилена низкой плотности высокого давления

и эпоксидных смол [20, 23] с помощью ГНТ в количестве более 20% масс. и их действенность в смеси с другими добавками.

Во избежание ухудшения прочностных и антикоррозионных свойств эпоксидных нанокомпозитов было исследовано влияние 3–9% масс. ГНТ в сравнении со ВГ. В качестве исходного материала для испытаний была выбрана система (ЭП) из эпоксидной смолы EPON™ 1001-B-80 с отвердителем Cardolite NT-1541.

Изначально было изучено свойство термической стабильности материалов в атмосфере азота: температура при 10% потери массы ($T_{10\%}$) и температура максимальной скорости разложения при термогравиметрическом анализе ($T_{\max}$). Также в каждом случае было выявлено, сколько материала обуглилось (остаток, % масс.), что позволило судить о целостности подверженного горению слоя. Были созданы условия, имитирующие развитый процесс горения. Результаты исследования приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов со ВГ и ГНТ.

Состав образца	$T_{10\%}$, °C	$T_{\max}$, °C	Остаток, % масс. при 600°C
ЭП	313	188–435	4
ЭП + 3 масс.% ВГ	317	194–439	6
ЭП + 6 масс.% ВГ	328	232–436	13
ЭП + 9 масс.% ВГ	330	302–439	15
ЭП + 3 масс.% ГНТ	327	235–436	8
ЭП + 6 масс.% ГНТ	319	199–438	8
ЭП + 9 масс.% ГНТ	315	186–440	13

Эксперимент показал, что разложение образцов происходило в два этапа в температурном диапазоне 110–440°C, причем первый этап – при 110–300°C. Авторы исследования объяснили такое поведение материалов высвобождением остатков воды. Пик разложения приходится на температуру 400°C, и его интенсивность увеличивалась в присутствии наполнителей. Поверхностный слой немодифицированного материала сохранял более высокую целостность.

Как ГНТ, так и ВГ продемонстрировали свойство увеличения термической стабильности материала. Наиболее действенным оказалось добавление 6–9% масс. ВГ. Благодаря своей способности расширяться при нагревании в несколько десятков раз, ВГ препятствует горению по принципу барьера. Однако в сравнении образцов с 3% масс. ВГ и ГНТ галлузитные нанотрубки показали значительно лучший результат с точки зрения $T_{\max}$ и более высокое значение $T_{10\%}$. Действие ГНТ связывают со структурой нанотрубок: их внутренняя полость, занимая большую часть объема, позволяет захватывать разрушенные под действием температуры молекулы и, таким образом, препятствует дальнейшему разложению [24, 25].

Для сравнительного изучения снижения горючести посредством ВГ и ГНТ было проведено калориметрическое испытание с потерей массы тела. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристика горючести материалов, модифицированных ВГ и ГНТ.

Состав образца	ВВ, с	ПСВТ, МДж/м ²	Остаток, масс.%
ЭП/ТЭТА	5	113	0
ЭП + 3 масс.% ВГ	5	136	0
ЭП + 6 масс.% ВГ	10	114	4,4
ЭП + 9 масс.% ВГ	10	110	9,6
ЭП + 3 масс.% ГНТ	10	136	0
ЭП + 6 масс.% ГНТ	5	111	3,6
ЭП + 9 масс.% ГНТ	5	110	4,3

Как показали результаты испытаний, добавление 3% масс. модификатора не произвело заметного эффекта на горючесть исходного материала, за исключением незначительного повышения ПСВТ. Следует, однако, отметить рост ВВ для данного образца с 5 до 10 секунд. Добавление 6 и 9% масс. ВГ, как и ГНТ, снизило ПСВТ благодаря образованию на поверхности барьера, препятствовавшего распространению газообразных продуктов горения [26]. Таким образом, ГНТ являются материалом, достаточно перспективным в целях снижения горючести эпоксидных конструктивных пеноматериалов.

Эпоксидные смолы с полифосфатами

Другим обширным направлением исследований в области снижения горючести эпоксидных смол являются полифосфаты. Они наносят меньший вред окружающей среде, чем высокоэффективные галогенсодержащие продукты [27, 28], и уже показали свою действенность в снижении горючести эпоксидных смол [29]. Принцип их действия основывается на замедлении горения (газовая фаза) и вспучивании, то есть образовании барьера из продуктов горения (твердая фаза), совместное действие которых приводит к эффекту, именуемому выдуванием.

Поскольку механизмы вспучивания и выдувания основываются на энергетическом взаимодействии между твердой и газообразной фазами [30, 31], уместно сравнить их свойства антипиренов. Для этого использовались две добавки: нанокомпозит полифосфат аммония-монтмориллонит ПФА-ММТ и 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (ДОПО) в сочетании с окисленным пористым кремнием (ОПК) (рисунок 3).

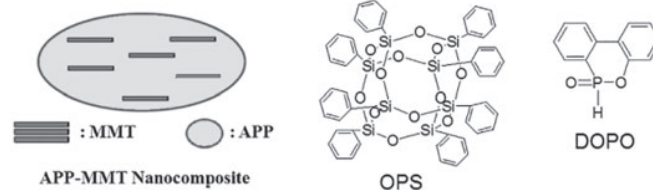


Рис. 3. Системы снижения горючести эпоксидных композитов: полифосфат аммония-монтмориллонит (ПФА-ММТ) и окисленный пористый кремний-9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (ОПК/ДОПО).

Результаты испытаний образцов на горючесть представлены в таблице 5.

Таблица 5. Испытания на горючесть образцов с ПФА-ММТ и ДОПО/ОПК.

Состав образца	КИ	UL-94 (3,2 мм)				Механизм
		t_1 , с	t_2 , с	Капельпадение	Оценка	
ЭП	23	>120	/	Да	NR	Нет
ЭП+ПФА/ММТ	30	2	1	Нет	V-0	Вспучивание
ЭП+ОПК/ДОПО	31	4	2	Нет	V-0	Выдувание

Действенность обеих добавок подтверждена испытанием.

Обоим материалам по итогам проведенного опыта присуждена высшая оценка по шкале UL-94 – V-0.

В соответствии с ожиданиями исследователей, после горения образцы с ПФА-ММТ покрылись защитным барьером, образовавшимся в результате вспучивания и состоящим из сгоревшего остатка материала. В то же время модифицированные ОПК/ДОПО образцы после горения представляли собой жесткие потемневшие недеформированные бруски.

Также с образцами было произведено калориметрическое исследование с потерей массы тела. Результаты представлены в таблице 6.

Данное исследование подтверждает эффект изучаемых добавок, приводящий к замедлению ВВ и предельной скорости выделения тепла: на 50% для системы с ПФА-ММТ и на 37% – ОПК/ДОПО. Еще одним результатом действия добавок является снижение выделения тепла за счет добавления ПФА-ММТ, которое соответствует уменьшению горючести на 70% благодаря эффекту вспучивания. За счет ОПК/ДОПО выделение тепла уменьшилось на 26%. Тенденция более результативного действия ПФА-ММТ по сравнению с ОПК/ДОПО сохраняется и в отношении выделения дыма [32].

Галогенсодержащие антипирены высокоэффективны, но при горении обильно выделяют коррозионные и токсичные дымы [33]. Поиски более экологичной альтернативы привели к разработке органофосфорных компонентов. Принцип их действия основывается на вспучивании пограничных слоев материала с образованием обугленной конденсированной фазы. Таким образом замедляется дальнейшее горение и снижается выделение ядовитых дымов.

Среди органофосфорных антипиренов особый интерес вызвали клетчатые бициклические фосфаты, так как исследования [34] подтвердили их эффективность для некоторых полимеров.

Таблица 6. Результаты calorиметрического исследования с потерей массы тела.

Состав образца	ВВ, с	ПСВТ, кВт/м ²	Выделение дыма, м ² /м ²	Остаток, масс. %	СУТС, МДж/кг	ВТ, МДж/м ²
ЭП/ТЭТА	50	860	4182	7	31	112
ЭП+ПФА-ММТ	60	393	1522	39	18	33
ЭП+ ОПК/ДОПО	58	540	3786	12	23	82

(СУТС – средняя удельная теплота сгорания)

Одним из бициклических фосфатов, который снизил горючесть и увеличил термическую устойчивость эпоксидных смол, стал 1-оксо-4-гидроксиметил-2,6,7-триокса-1-фосфобициклооктан (ПЕПА) (рисунк 4).

**Рис. 4. Бициклический фосфат-антипирен ПЕПА.**

Для исследования были взяты смолы из ДГЭБА: ЭП-44 и ЭП-51. ПЕПА был приготовлен из химически чистых пентаэритрита и оксихлорида фосфора. Также были добавлены отвердители этилендиамин (ЭДА) и фталандион (ФД) той же квалификации.

Состав изготовленных образцов представлен в таблице 7.

Таблица 7. Состав образцов, модифицированных ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	ЭП-44, масс.ч.	ЭДА, масс.ч.	ФД, масс.ч.	ПЕПА, масс.ч.
ЭДА-А1	100		6,8	
ЭДА-А2	100		5,8	
ЭДА-А3	100		4,9	
ЭДА-А4	100		3,6	
ЭДА-В1		100	8,1	
ЭДА-В2		100	7,2	
ЭДА-В3		100	6,3	
ЭДА-В4		100	4,9	
ФД-А1	100			48,6
ФД-А2	100			41,9
ФД-А3	100			35,4
ФД-В1		100		58,1
ФД-В2		100		51,4
ФД-В3		100		44,9

Для серии образцов ЭДА эпоксидная смола, ЭДА и ПЕПА активно перемешивались, затем отверждались при комнатной температуре в течение 24 часов. Дальнейшее доотверждение происходило 2 часа при 80°C. В случае приготовления образцов с ФД и ПЕПА, эпоксидная смола сначала подверглась нагреванию до 120–140°C, затем перемешана с добавками механической мешалкой. Полученная субстанция отверждалась 4 часа при температуре 160°C. Из полученных материалов были выпилены образцы, которые подвергли испытаниям.

Результаты испытаний по методикам UL-94 и на КИ приведены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты испытания образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА на UL-94 и КИ.

Состав образцов	ПЕПА, масс. %	КИ, %	UL-94
ЭДА-А1	-	20,3	Горит
ЭДА-А2	8,6	24,5	V-2
ЭДА-А3	16,0	25,4	V-2
ЭДА-А4	22,5	26,6	V-1
ЭДА-В1	-	21,1	Горит
ЭДА-В2	8,5	25,5	V-2
ЭДА-В3	15,8	26,2	V-1
ЭДА-В4	22,4	27,8	V-1
ПА-А1	-	28,5	Горит
ПА-А2	6,6	34,0	V-0
ПА-А3	12,9	36,9	V-0
ПА-В1	-	27,4	Горит
ПА-В2	6,2	31,7	V-1
ПА-В3	12,1	34,3	V-0

По результатам испытаний видно, что добавление ПЕПА положительно влияет на устойчивость материала к горению. КИ заметно возрастает пропорционально содержанию бициклического фосфата. На основе показателей КИ и UL-94 устойчивость к горению убывает в ряду: ФД-А – ФД-В – ЭДА-В – ЭДА-А. Это может объясняться свойствами эпоксидной смолы (ароматичностью, прочностью цепи, кристаллическостью и т.д.), свойствами антипирена или условиями обработки.

Для лучшего изучения горючести полученных материалов была использована коническая calorиметрия. Результаты приведены в таблицах 9 и 10.

Данные таблицы 9 показывают, что скорость выделения тепла, как средняя, так и максимальная, значительно уменьшилась в присутствии ПЕПА. Для содержащих фосфор образцов достижение ПСВТ достигается медленнее, а СУТС и ПСПМ уменьшились. При наличии фосфора в образцах пропорционально снижались их показатели выделения дыма, СО и СО₂ (таблица 10).

Во всех случаях происходило вспучивание с обугливанием, которое было тем сильнее, чем выше содержание ПЕПА. В образцах с ФД обугленный слой был тоньше, однако его поверхность – плотнее, и отверстия в нем были меньшего размера и более гомогенные, чем в образцах с ЭДА.

Экспериментальная база предыдущих исследований [35] свидетельствует о том, что при уменьшении скорости выделения тепла во вспучивающихся системах сниженной горючести скорость потери массы последовательно убывает, но и ВВ становится более коротким. В случае образцов, модифицированных ПЕПА, ВВ увеличивается с ростом содержания добавки.

В некоторых случаях для того, чтобы узнать, в какой мере разовьется горение после воспламенения материала, применяется такой показатель, как индекс пожароустойчивости (ИПУ). Он вычисляется следующим образом:

$$\text{ИПУ} = \text{ВВ} / \text{ПСПВТ}$$

Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице 10, серия образцов ФД-В обладает более высоким ИПУ 0,269, однако приращение данного показателя максимально для серии ФД-А.

Был также произведен термогравиметрический анализ в атмосфере азота в условиях, имитирующих развитый процесс горения. Изначально было исследовано свойство термической стабильности материалов в атмосфере азота: температура при 5 и 10% потери массы (Т_{5%} и Т_{10%}), температура максимальной скорости разложения при термогравиметрическом анализе (Т_{max}) и предельная скорость потери массы (R_{max}). Также в каждом случае было выявлено, сколько материала обуглилось (остаток, % масс.). Результаты исследования приведены в таблице 11.

При термогравиметрическом анализе образцы, кроме серии ФД-А, разлагаются при более низких температурах с одновременным снижением R_{max}. Данная тенденция, как и обугливание, выражена пропорционально содержанию ПЕПА в образцах.

Процесс пиролиза в образцах с ЭДА и ФД происходил по разным механизмам. В случае модифицированных ЭДА образцов термическое разложение происходило при температурах 280–430°C, а потеря массы была резкой и быстрой. Образцы с ФД разлагались в две выраженные стадии: первая – при 150–220°C, вторая – при 340–460°C. Обе стадии отражали максимальную скорость сшивки полимерных цепей. Наибольшая потеря массы наблюдалась на второй стадии.

В случае вспучивающихся материалов структура сгоревшего слоя имеет преобладающую важность для процессов горения и пиролиза. Исследования [34, 35] показывают, что сгоревший остаток, появляющийся в результате реакций сшивки, увеличивает термическую устойчивость. Одновременно с этим добавление фосфора в эпоксидную смолу может упростить реакции сшивки, вследствие чего образуется сгоревший слой с улучшенными свойствами. Все

Таблица 9. Результаты конической калориметрии образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	ВВ, с	ПСВТ, кВт/м ²	ССВТ, кВт/м ²	ВТ, МДж/м ²	СУТС, МДж/кг	ПСПМ, г/с
ЭДА-А1	52	1309,2	308,4	63,8	97,0	0,64
ЭДА-А3	78	1197,7	279,8	58,1	32,5	0,59
ЭДА-В1	42	1519,8	418,3	83,9	50,8	0,75
ЭДА-В2	47	1449,0	347,5	72,3	22,9	0,72
ЭДА-В3	53	897,5	264,7	56,8	17,5	0,63
ЭДА-В4	64	591,7	227,0	39,5	16,7	0,41
ФД-А1	40	1165,7	270,1	56,0	43,2	0,66
ФД-А3	102	442,1	187,0	37,6	9,4	0,40
ФД-В1	79	866,5	338,5	59,0	20,9	0,62
ФД-В3	119	441,6	129,5	33,7	9,0	0,36

(ПСПМ – пик скорости потери массы).

Таблица 10. Результаты конической калориметрии образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	Общее выделение дыма, м ² ·кг	Среднее выделение СО, кг/кг	Среднее выделение СО ₂ , кг/кг	Обугленный слой, %	ИПУ
ЭДА-А1	769,4	11,55	11,55	8,98	0,040
ЭДА-А3	718,4	9,83	9,83	22,31	0,065
ЭДА-В1	973,2	13,73	13,73	5,90	0,028
ЭДА-В2	871,2	8,48	8,48	11,62	0,032
ЭДА-В3	719,3	4,39	4,39	24,46	0,059
ЭДА-В4	541,7	1,06	1,06	35,05	0,108
ФД-А1	1237,5	2,41	2,41	1,47	0,034
ФД-А3	1056,9	0,67	0,67	17,80	0,231
ФД-В1	1394,7	1,71	1,71	1,08	0,091
ФД-В3	1095,2	0,32	0,32	12,14	0,269

Таблица 11. Результаты термогравиметрического анализа.

Образец	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{max} , °C	R _{max} , % мин ⁻¹	Остаток, % масс. при 600°C
ЭДА-А1	319,7	333,2	360,1	1,262	9,0
ЭДА-А3	235,6	277,6	350,0	1,160	16,0
ЭДА-В1	318,0	334,9	363,5	1,500	11,4
ЭДА-В2	289,4	304,6	350,0	1,133	19,4
ЭДА-В3	250,7	281,0	333,2	0,966	18,9
ЭДА-В4	242,3	274,3	331,5	0,949	21,9
ФД-А1	232,2	257,5	413,9	0,989	4,6
ФД-А2	192,3	307,9	398,0	1,000	8,6
ФД-А3	313,0	333,2	380,3	1,271	12,0
ФД-В1	168,3	210,3	419,0	1,200	3,4
ФД-В2	191,8	301,2	360,1	1,153	7,4

представленные результаты свидетельствуют о возможности применения полифосфатов для создания полимерных трудногорючих пен.

Заключение

В обзоре проведен сравнительный анализ антипиренов, применимых для олигомерных матриц, используемых в качестве основы конструкционных эпоксидных, новолачных и эпоксидно-новолачных пенопластов, главным ограничением использования которых является горючесть.

Было выявлено, что все исследованные добавки-антипирены: полифосфат, хлорированные смолы, вспучивающийся графит, галлуазитные нанотрубки – оказывают требуемый эффект снижения горючести, но не являются одинаково применимыми.

Хлорированные смолы, несмотря на свою высокую эффективность, выделяют при горении ядовитые газообразные продукты, что снижает безопасность пеноматериала, вызывая риск отравления. Их использование в последнее время стремительно сокращается.

Вспучивающийся графит является оптимальным решением для снижения воспламеняемости и горючести конструкционных пеноматериалов. Его действие основано на образовании непроницаемого слоя продуктов горения, препятствующего распространению тепла и газообразных продуктов.

Галлуазитные нанотрубки действуют по механизму захвата разрушенных под действием температуры молекул и замедления дальнейшего разложения. Их недостатком является риск коррозии материала, а преимуществом – более низкая стоимость по сравнению со вспучивающимся графитом.

Полифосфаты как антипирены были исследованы на системах полифосфат аммония-монтмориллонит (ПФА-ММТ) и окисленный пористый кремний-9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенан-

трен-10-оксид (ОПК/ДОПО), а также на бициклическом фосфате ПЕПА. Действие полифосфатов – выдувание – имеет сходство с эффектом вспучивающегося графита: благодаря им, замедление горения и вспучивание происходят одновременно.

Перспективными и безопасными добавками для снижения горючести конструкционных пеноматериалов, таким образом, являются полифосфаты, вспучивающийся графит и галлуазитные нанотрубки, поскольку их действие не предполагает выделение ядовитых газов, но препятствует ему, а задача замедлить горение и выделение тепла выполняется.

Представленный обзор современных методов снижения горючести полимерных пен позволил ученым кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) определить возможные пути снижения горючести хорошо зарекомендовавших себя в отечественной промышленности эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. Предварительные исследования показали перспективность использования некоторых видов рассмотренных антипиренов [36, 37].

Литература

1. А. с. 298620 СССР. Способ получения пенопластов / А.Ф. Николаев и др. // Б.И. – 1971.
2. А. с. 341821 СССР. Состав для получения пенопластов / А.Ф. Николаев и др. // Б.И. 1972. № 19.
3. Пенопласты на основе эпоксидно-новолачных блоксополимеров / А.Ф. Николаев, М.С. Тризно, В.В. Барсова и др. // Пластические массы. 1971. №10. С. 7–9.
4. Пенопласты на основе порошковых композиций / А.Ф. Николаев, В.В. Барсова, Т.К. Иванова, Т.Г. Анисимова // Пенопласты, их свойства и применение в промышленности: Мат-лы краткоср. семинара 18–19 нояб. 1980.– Л., ЛДНТП, 1980.– С. 23–26.

5. Дворко И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирами / И. М. Дворко, М. В. Мохов // Пластические массы. – 2011. – № 9. – С. 33–35.
6. Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами / Д. А. Панфилов, И. М. Дворко // Пластические массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
7. Дворко И.М., Концелайнен И. Макроструктура и свойства эпоксидно-новолачных пенопластов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), – 2007. – № 2 (28). – С. 48–50.
8. Qiu S. и др. Flame-retardant-wrapped polyphosphazene nanotubes: A novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2017. T. 325. P. 327–339.
9. Ushkov V. и др. Plasticized Polymer Matrix Composites for Fire-safe Construction // Procedia Eng. The Author(s), 2016. T. 165. C. 1823–1828.
10. G. Gavlin and W.M. Boyer, US Patent No. 3038882 (1962); Chem. Abstr. 57 (1962) 8740. G.
11. T.I. Rabek and J. Komider, J. Polymer Science 54 (1961) 646. T.
12. Bhandari S., Chandra S. Chlorinated resins and polymers: a survey of the present state // Prog. Org. Coatings. 1993. T. 23, № 2. P. 155–182.
13. Szeluga U. и др. Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. Elsevier Ltd, 2018. T. 105. P. 28–39.
14. Chiang C.-L., Hsu S.-W. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy/expandable graphite composites // Polym. Int. 2010. T. 59, № 1. C. 119–126.
15. Szeluga U., Kurzeja L., Galina H. Dynamic mechanical properties of epoxy/novolac system modified with reactive liquid rubber and carbon filler // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. T. 92, № 3. C. 813–820.
16. Szeluga U. и др. Preparation and characterization of carbon foams derived from cyanate esters and cyanate/epoxy copolymers // J. Therm. Anal. Calorim. Springer Netherlands, 2015. T. 122, № 1. C. 271–279.
17. Szeluga U. и др. Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes // Compos. Sci. Technol. 2016. T. 134. C. 72–80.
18. Liu Y.T. Cone Calorimeter Analysis on the Fire-Resistant Properties of FRW Fire-Retardant Particleboard // Adv. Mater. Res. 2011. T. 311–313. C. 2142–2145.
19. Kim J., Lee J.H., Kim S. Estimating the fire behavior of wood flooring using a cone calorimeter // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. T. 110, № 2. C. 677–683.
20. Pedrazzoli D. и др. Toughening linear low-density polyethylene with halloysite nanotubes // Polymer Composites. 2015. T. 36, № 5. P. 869–883.
21. Berahman R. и др. Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2016. T. 104. P. 333–345.
22. Paran S.M.R., Naderi G., Ghoreishy M.H.R. XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2016. T. 382. P. 63–72.
23. Liu M. и др. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2014. T. 39, № 8. P. 1498–1525.
24. Du M., Guo B., Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene) // Eur. Polym. J. 2006. T. 42, № 6. P. 1362–1369.
25. Gaaz T. и др. The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites // Molecules. 2017. T. 22, № 6. P. 838.
26. Vahabi H. и др. Progress in Organic Coatings Flame retardant epoxy / halloysite nanotubes nanocomposite coatings : Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant // Prog. Org. Coatings. Elsevier, 2018. T. 119, № December 2017. P. 8–14.
27. Becker L. и др. Thermal degradation of halogen-free flame retardant epoxides and polycarbonate in air // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. T. 60, № 1. P. 55–67.
28. Guo C., Zhou L., Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites // Polym. Polym. Compos. 2013. T. 21, № 7. P. 449–456.
29. Camino G., Martinasso G., Costa L. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant intumescent systems: Part I-Overall thermal degradation // Polym. Degrad. Stab. 1990. T. 27, № 3. P. 285–296.
30. Zhang W., Li X., Yang R. Novel flame retardancy effects of DO-PO-POSS on epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2011. T. 96, № 12. P. 2167–2173.
31. Zhang W. и др. Study of the synergistic effect of silicon and phosphorus on the blowing-out effect of epoxy resin composites // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2012. T. 97, № 6. P. 1041–1048.
32. Zhang W. и др. Comparison of intumescence mechanism and blowing-out effect in flame-retarded epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2015. T. 112. C. 43–51.
33. Green J. An overview of the fire retardant chemicals industry, past-present-future // Fire Mater. 1995. T. 19, № 5. C. 197–204.
34. Primus F.J., Goldenberg M.D., Hills S. United States Patent (19). 1991. № 19.
35. Hao J. и др. XPS study of the radiation-induced effect on the thermal degradation and charring of butadiene and its copolymers // Polym. Degrad. Stab. 1999. T. 66, № 1. P. 81–86.
36. Рудницкая Ю.Р. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов / Ю. Р. Рудницкая, Д.А. Панфилов // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с междунаро. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 87.
37. Панфилов Д.А. Исследование влияния добавок на свойства и горючесть эпоксидно-новолачных пенопластов / Д.А. Панфилов, Ю. Р. Рудницкая // Сб. тезисов по материалам научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 190-й годовщине Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб. : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 123.

Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата

Obtaining unsaturated polyester resins and materials based on them using recycled polyethylene terephthalate

М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ, И.М. ДВОРКО

M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I. M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

alikinmix@gmail.com

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы путем переэтерификации продукта гликолиза вторичного полиэтилентерефталата с применением малеинового и фталевого ангидридов. Изучен процесс отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы под действием олигоэфиракрилата (ТГМ-3), перекисного соединения (пероксид метилэтилкетона) и ускорителя (гидроксид марганца двухвалентный, ацетилацетон, стеарат кобальта). Изучены физико-механические характеристики полимерных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы, анализ которых указывает на высокую термическую стабильность.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, отверждение, этиленгликоль

A technique has been developed for producing an unsaturated polyester resin by transesterifying the product of glycolysis of secondary polyethylene terephthalate using maleic and phthalic anhydride. The curing process was studied, it was found that the unsaturated polyester resin was cured by the action of oligoether acrylate (TGM-3), peroxide compound (methyl ethyl ketone peroxide) and accelerator (manganese hydroxide divalent, acetylacetone, cobalt stearate). The physic-mechanical characteristics of polymeric materials based on unsaturated polyester resin, the analysis of which indicates a high thermal stability, have been studied.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, glycolysis product, transesterification, unsaturated polyester resin, hardening, ethylene glycol

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22

Введение

Проблема использования технологических отходов производства и вторичной переработки полимеров возникла давно [1]. В технологических регламентах получения изделий из полимерных материалов, как правило, присутствует раздел о возможности использования возвратных отходов. Но в настоящее время эта проблема приобрела еще большую актуальность в связи с ростом количества полимерных бытовых отходов, упаковки, бутылей и др. На кафедре химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ) на протяжении многих лет проводятся исследования в данном направлении. В частности, они были направлены на вторичную переработку полипропилена, поливинилхлорида, полиэтилена и полиэтилентерефталата (ПЭТ) [2–9].

Растет интерес к использованию вторичного ПЭТ для производства ценных продуктов, таких как насыщенные и ненасыщенные полиэфирные смолы [10]. В данной статье приведены результаты исследований по получению ненасыщенных полиэфирных смол (НПС).

Переработкой отходов ПЭТ в НПС продолжительное время занимаются во всем мире. Разработанная технология представляет собой многоступенчатый процесс, на первом этапе которого происходит гликолиз измельченных отходов ПЭТ в различных спиртах, на втором этапе гликолизированные продукты вторичного ПЭТ подвергают поликонденсации с ненасыщенной многоосновной кислотой или ее ангидридом, образуя полиэфиры [11].

Гликолиз вторичного ПЭТ путем переэтерификации позволяет получать терефталевые олигомеры, которые, в свою очередь, могут реагировать с малеиновым ангидридом и другими двухосновными кислотами до образования НПС [11]. Терефталевая кислота – дорогостоящий продукт, к тому же её использование для получения НПС – энергозатратный процесс ($T_{пл} = 300^\circ\text{C}$). Использование

же вторичного ПЭТ является недорогим и эффективным способом включения фрагментов терефталевой кислоты в основу полиэфирной смолы с целью придания повышенных эксплуатационных характеристик.

Экспериментальная часть

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ, полученным механическим измельчением бутылок из бытовых отходов, добавляли этиленгликоль (ЭГ). Массовое соотношение ПЭТ к ЭГ составляло 1:0,1; 1:0,2; 1:0,3; 1:0,4; 1:0,5. Смесь загружали в трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и термопару, подсоединённую к датчику температуры. Процесс проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода [8, 9]. Реакционную массу нагревали до $190\text{--}210^\circ\text{C}$, в пределах точки кипения ЭГ (198°C). Процесс гликолиза осуществляли в течение 1 часа после полного расплавления хлопьев вторичного ПЭТ, в присутствии 0,5 мас.ч. ацетата цинка.

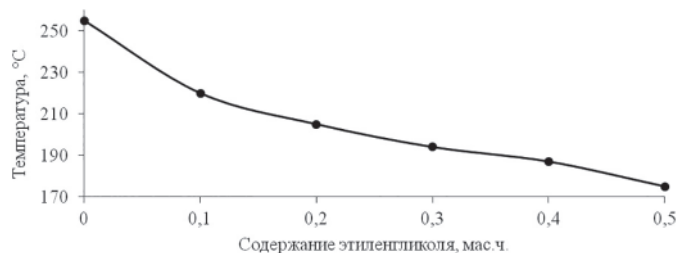


Рис. 1. Температура текучести продуктов при различном содержании этиленгликоля.

Температуру текучести продуктов определяли методом ДСК. Из рисунка 1 видно, что с увеличением содержания ЭГ в олигомере температура текучести снижается с 255°C до 175°C .

Для получения ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым и фталевым ангидридом. В колбу загружали расчётное количество реагентов (таблица 1). Переэтерификацию проводили при температурах 190–210°C. Когда температура бани достигала 100°C, начинали подачу углекислого газа. Скорость подачи газа регулировали зажимом так, чтобы через промежуточную склянку Дрекслея проходило 2–3 пузырька в секунду. Процесс заканчивали, когда кислотное число достигало значения 30–40.

Для отверждения смолы использовали мономер олигоэфиракрилат (ТГМ-3), который вводили в количестве 35–50 мас. %, пероксид метилэтилкетона в количестве 2 мас.% и ускоритель (гидроксид марганца двухвалентный, ацетилацетон, стеарат кобальта) в количестве 0,5 мас.% [12].

После охлаждения смолы до 90–100°C в реакционную колбу загружали 70% от рассчитанного для отверждения количества мономера и перемешивали до полного растворения полиэфира в мономере. Данные о растворимости исследуемых продуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рецепт и данные о растворимости исследуемых продуктов переэтерификации.

Название композиции	Состав композиции, мас.ч.				Растворимость в мономере ТГМ-3
	ПЭТ	ЭГ	МА	ФА	
Н-ПЭГТ-0,1	100	10	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,2	100	20	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,3	100	30	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,4	100	40	25	25	частично растворим
Н-ПЭГТ-0,5	100	50	25	25	растворим

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры растворенную в мономере смолу вводили каталитическую систему. Состав композиций для получения сшитых материалов приведен в таблице 2. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток.

Таблица 2. Состав композиций для получения сшитых материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы.

Номер композиции	Смола, 100 мас.ч.	Катализатор, 2,5 мас.ч.	Ускоритель, 0,5 мас.ч.
1	Н-ПЭГТ-0,5	Бутанокс М-50	Гидроксид марганца
2			Стеарата кобальта
3			Ацетилацетон

Результаты и обсуждение

НПС Н-ПЭГТ-0,5, в состав которой входил продукт гликолиза с наименьшей температурой текучести, полностью растворима в мономере ТГМ-3, а композиции на ее основе отверждаются под действием подобранного катализатора и ускорителей. В связи с этим оптимальной композицией для дальнейшего анализа была выбрана Н-ПЭГТ-0,5.

С использованием метода Фурье ИК-спектроскопии провели идентификацию функциональных групп (рисунок 2).

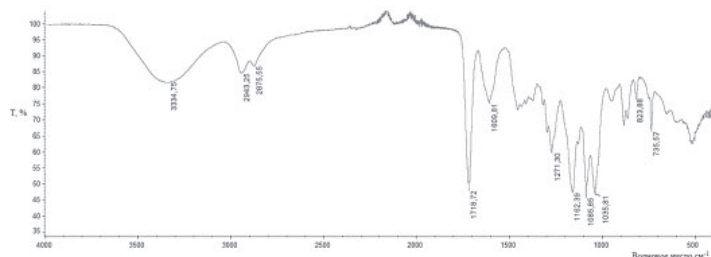


Рис. 2. ИК-Фурье спектр продукта переэтерификации композиции Н-ПЭГТ-0,5.

Анализ полос испускания при 3334, 2943, 2875, 1718, 1271, 725 см⁻¹ показал, что они соответствуют группам ОН, С–Н, С=О, СООН, отмечен характерный пик паразамещенного ароматического кольца. Высокая интенсивность и растяжение полос С–О на участке 1000–1300 см⁻¹ свидетельствуют о наличии большого количества сложноэфирных групп, что подтверждает протекание реакции переэтерификации. Характеристические пики в области

1609 см⁻¹ и 823 см⁻¹ указывают на наличие двойной связи между атомами углерода.

В результате полученных в ходе исследований данных, а также сведений из литературных источников, можно предположить, что структура составного звена разработанной НПС имеет вид, представленный на рисунке 3.

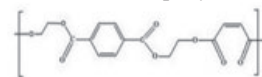


Рис. 3. Предполагаемая структура полученной ненасыщенной полиэфирной смолы.

Золь-гель анализ отвержденных НПС проводили экстракцией ацетоном при 56°C в течение 8 ч, в аппарате Сокслета. После экстракции ацетоном образцы высушивали не менее 24 ч, доводя массу образцов до постоянного значения. Также были определены плотности, значения разрушающего напряжения при сжатии и проведен термомеханический анализ композиций 1–3. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические характеристики отвержденных композиций.

Номер композиции	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Фактическая плотность образцов, кг/м³	Содержание гель-фракции, %	Термостойкость, °C
1	28,5	1090	84	220
2	27,0	1100	78	180
3	11,4	1160	46	140

Сравнение термомеханических характеристик отвержденных композиций 1–3 представлено на рисунке 4.

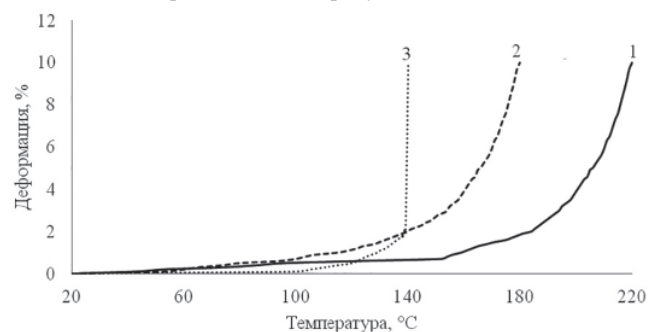


Рис. 4. Термомеханические кривые образцов на основе смолы Н-ПЭГТ-0,5. Отверждение материалов проведено в присутствии ускорителей: 1 – гидроксида марганца; 2 – стеарата кобальта; 3 – ацетилацетона.

У материалов на основе композиции 1 и 2 10%-ная деформация при нагрузке в 10 Н была достигнута при 180–220°C.

Материалы, отвержденные в присутствии ускорителя ацетилацетона, обладают наименьшей термостойкостью, что напрямую связано с низким показателем гель-фракции образцов. Результаты ДСК образцов (рисунок 5) подтверждают данные термомеханического анализа, проведенного под нагрузкой. Композиции 1 и 2 обладают высокой термической стабильностью.

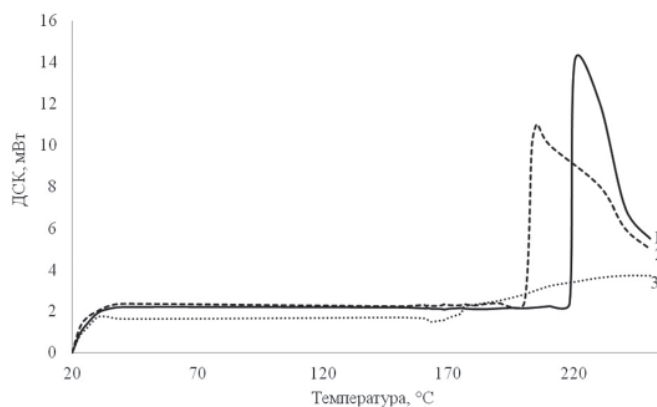


Рис. 5. Кривые ДСК отвержденных ненасыщенных полиэфирных смол. Отверждение материалов проведено в присутствии ускорителей: 1 – гидроксида марганца; 2 – стеарата кобальта; 3 – ацетилацетона.

Можно предположить, что при отверждении образцов материалов образуются фрагменты полимерной сетки, представленные на рисунке 6.

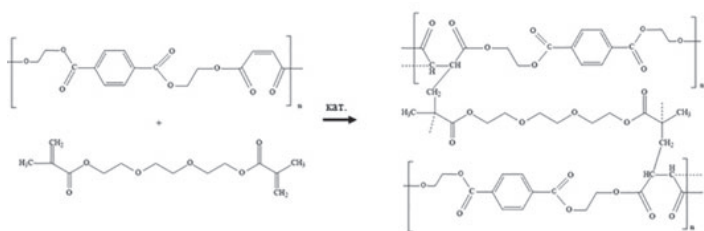


Рис. 6. Предполагаемые фрагменты полимерной сетки, образующейся при отверждении смолы Н-ПЭГТ-0,5 мономером ТГМ-3 в присутствии каталитической системы.

Образование приведенного фрагмента наиболее вероятно в результате реакции полимеризации под действием каталитических систем. Полученные материалы после сшивки являются жесткими. Отверждение проходит без значительных усадок.

Заключение

Подобраны соотношения вторичного ПЭТ и ЭГ, продукт гликолиза которых удовлетворяет условиям получения ненасыщенных полиэфирных смол. Результаты исследования демонстрируют увеличение степени деполимеризации вторичного ПЭТ с повышением доли этиленгликоля. Таким образом, в ходе работы лучшим по совокупности свойств гликолизированным продуктом оказался состав композиции Н-ПЭГТ-0,5 с массовым соотношением (ПЭТ:ЭГ) 1:0,5.

Разработанные ненасыщенные полиэфирные смолы на основе гликолизированного продукта Н-ПЭГТ-0,5 отверждаются под действием мономера олигоэфиракрилата (ТГМ-3), перекисного соединения (пероксид метилэтилкетона) и различных ускорителей. Анализ влияния ускорителей на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов позволил установить, что наилучшими в данных системах являются стеарат кобальта и гидроксид марганца.

Термомеханические испытания образцов указывают на высокую термостойкость материалов, 10%-ная деформация была достигнута при температурах 180–220°C. Полученные материалы обладают высоким содержанием гель-фракции (78–84%), являются жесткими и не дают усадки при отверждении.

Литература

1. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов/. – СПб.: Профессия, 2011. – 544 с.
2. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 29 (55). – С. 41–48.

3. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Использование технологических отходов в производстве изделий из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 56–59.
4. Панфилов Д.А., Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – № 10. – С. 34–37.
5. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
6. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // Естественные и технические науки. – М.: Изд-во «Спутник+». – 2014. – № 5 (73). – С. 179–183.
7. Panfilov D.A., Dvorko I. M. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds // Polymer Science, Series D. – 2018. – Vol. 11, № 2. – P. 169–173.
8. Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения конструкционных пенопластов // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Сб. материалов. - М.: ООО «Буки Веди». – 2017. – С. 675–677.
9. Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Использование вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных материалов // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тезисы докладов IV Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых. – СПб.: СПбКиТ, 2018. – С. 10–11.
10. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
11. Zahedi A. R. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate) – Polym Int. – 2009. – P. 1084–1091.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. проф. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

Формирование свойств структуры дисперсно-наполненных полимерных композитов

Formation of the properties of the structure of disperse-filled polymer composites

И.А. ГАБИБОВ, О.А. ДЫШИН, К.Б. РУСТАМОВА

I.A. GABIBOV, O.A. DYSHIN, K.B. RUSTAMOVA

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Azerbaijan State Oil and Industry University

h.ibo@mail.ru

В работе исследовано влияние структуры на свойства металло-полимерного композита, состоящего из полимерной матрицы в виде эпоксидной смолы (ЭД-20) с бутадиен-стирольным каучуком (БСК), дисперсно-наполненной частицами наномеди. В рамках фрактального анализа рассчитан реальный диаметр агрегатов исходных частиц наполнителя при различных степенях концентрации и размерах частиц наполнения и для разных составов полимерной матрицы. При этом существенно использована концепция структуры полимерного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов), позволяющая определить характер изменения пластичности полимерной матрицы и одновременно выявить основные факторы, влияющие на степень возмущения её структуры. С использованием методов фрактального анализа исследовано влияние факторов на величину фрактальной размерности поверхности агрегатов исходных частиц наполнителя и на характер ее зависимости как от степени агрегации, так и от фрактальной размерности каркаса агрегата частиц. Предложенный подход позволяет предсказать конечные параметры агрегатов наночастиц как функцию размера исходных частиц, их концентрации и химических свойств поверхности полимерной матрицы.

Ключевые слова: мультифракталы, фрактальный анализ, наполненный полимер, агрегация частиц, нанонаполнитель

The influence of the structure on the properties of the metal-polymer composite consisting of a polymer matrix in the form of epoxy resin (ED-20) with butadiene-styrene rubber (BSK), dispersedly filled with copper nanoparticles, is investigated. In the framework of fractal analysis, the real diameter of the aggregates of the initial filler particles was calculated for various concentrations and size of the filling particles and for different compositions of the polymer matrix.

The concept of the structure of a polymer composite as a combination of two fractals (multifractals) was substantially used, which allows to determine the principles of the polymer matrix plasticity changes and to reveal the main factors affecting the degree of perturbation of its structure. Using fractal analysis methods, the influence of factors on the fractal dimension of the surface of initial filler particles aggregates and on the pattern of its dependence both on the degree of aggregation and on the fractal dimension of the frame of the particle aggregate is investigated.

The proposed approach enables prediction the final parameters of aggregates of nanoparticles as a function of the size of the initial particles, their concentration and chemical properties of the surface of the polymer matrix.

Keywords: multifractals, fractal analysis, filled polymer, aggregation of particles, nanofiller

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-23-26

Введение

Нефтепромысловое оборудование (НПО) эксплуатируется в тяжелых условиях, характеризующихся значительными динамическими нагрузками, интенсивностью абразивного изнашивания и коррозией материала в агрессивных средах эксплуатации. Указанные обстоятельства приводят к резкому падению ресурса НПО, увеличению числа ремонтных работ и простоев, уменьшению межремонтного периода и, следовательно, к повышению себестоимости добываемой продукции.

В настоящее время применяется ряд технических, технологических и материаловедческих решений, позволяющих увеличить ресурс НПО, среди которых особое место занимают нанотехнологии и использование композитных материалов [1–4].

Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем и использование наноразмерных масштабов частиц наполнителя с адаптацией условий синтеза к заданным значениям характеристик способствует широкому применению металло-полимерных композитов в различных отраслях промышленности. Гибкость и устойчивость структуры полимерной матрицы к внешним физическим и механическим воздействиям, а также возможность изменения характеристик функциональных наполнителей в широких диапазонах их изменения, дают возможность создавать новые технологии конструирования материалов с требуемыми свойствами, включая снижение себестоимости получаемых из них изделий.

Важнейшим элементом структурных полимерных композитов является наполнитель, функции которого разнообразны – от

синтеза заданных свойств до получения особых характеристик материалов. Определяющая роль наполнителя заключается в усилении прочности и твердости материала, в свою очередь, матрица обеспечивает стойкость к разного рода воздействиям путем передачи в нанонаполнитель возникающих внутренних напряжений. Свойства композитов определяются удельной площадью граничной поверхности раздела и межфазной областью интерфейса между матрицей и наполнителем. Более высокую удельную площадь поверхности по сравнению с дисперсно-наполненными микрочастицами обеспечивают наноразмерные частицы наполнителя, существенно снижая степень наполнения композита. Переход к наноразмерным наполнителям наряду с сокращением удельного расхода позволяет намного повысить эксплуатационные характеристики материала [5].

В данной статье объектом исследования выбран внутритрубовой трубопровод. Обычно для защиты трубопровода применяются различные лакокрасочные материалы, которые на сегодняшний день не в состоянии полностью решить проблему. Кроме этого, также были специально выбраны уплотнительные манжеты газокompрессоров и кольца нефтепромысловых насосов.

В качестве композиционного материала для антикоррозийной защиты трубопроводов был принят композиционный материал с составом эпоксидной смолы (ЭД-20)/бутадиен-стирольный каучук (БСК) и в качестве наполнителя – наномедь.

Для изготовления манжет и колец использовался нанокompозиционный материал, полученный на основе фторопласта (матрица) и наполнителя – меди.

1. Специфические особенности структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

Полимеры представляют собой длинные гибкие цепи макромолекул. Число N (степень полимеризации) может достигать достаточно больших значений (для полистирола $N > 10^5$).

В разбавленном растворе неперекрывающихся клубков полимерных макромолекул в хорошем растворителе радиус инерции одного клубка R_G зависит от степени полимеризации N по скейлинговому (самоподобному) закону [6]:

$$R_G = \text{const} \cdot a \cdot N^{\nu}, \quad (1)$$

где a – эффективная длина, приходящаяся на один мономер, ν близко к $3/5$.

В простых полимерах невозможно реализовать высокопрочное состояние [7]. Но оно с успехом реализуется в полимерных композитах, наполненных дисперсными наноразмерными частицами. Наполнение твердыми нанодисперсными частицами с «активной» поверхностью придает получаемым полимерным композитам ряд полезных для эксплуатации свойств: повышает жесткость, снижает коэффициент теплового расширения, повышает сопротивляемость ползучести и вязкость разрушения, повышает диэлектрическую проницаемость и т. д. [5–8]. В дисперсно-наполненных полимерных композитах наноразмерные частицы наполнителя, с учетом вышеуказанного скейлингового соотношения, формируют линейные пространственные структуры («цепочки»). В то же время, при наполнении полимерных композитов дисперсными микроразмерными частицами агрегаты последних образуют фрактальный каркас (аналог фрактальной решетки) [9].

Ключевым структурным аспектом для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов является агрегация частиц нанонаполнителя. Параметр агрегации $\kappa(r)$ частиц нанонаполнителя (r – радиус наночастиц) можно рассчитать в рамках дисперсионной теории прочности следующим образом.

Согласно дисперсионной теории прочности, предел текучести на сдвиг любого нанокомпозита зависит от содержания наполнителя и определяется как [10]:

$$\tau_{HK} = \tau_M^1 + \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\lambda}, \quad (2)$$

Где τ_M^1 – предел текучести на сдвиг полимерной матрицы; G_{HK} – модуль сдвига нанокомпозита; b_B – модуль вектора Бюргерса; λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в нанокомпозите.

В случае агрегации исходных частиц нанонаполнителя уравнение (2) принимает вид [10]:

$$\tau_{HK} = \tau_M^1 + \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\kappa(r)\lambda} \quad (3)$$

где $\kappa(r)$ – параметр агрегации, который служит показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц нанонаполнителя.

Уравнение (3) описывает влияние агрегации исходных частиц на предел текучести нанокомпозита. Этот эффект важен как с теоретической, так и с практической точки зрения в силу известной склонности наночастиц к агрегированию, выражаемой соотношением [11]

$$\kappa(r) = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot S_s, \quad (4)$$

где S_s [м²/г] – удельная площадь поверхности нанонаполнителя, которая определяется следующим образом [12]:

$$S_s = \frac{6}{\rho_H \cdot D_p} \quad (5)$$

где D_p – диаметр частиц нанонаполнителя; ρ_H – плотность нанонаполнителя, определяемая по формуле

$$\rho_H = \frac{W_H}{\varphi_H} \quad (6)$$

φ_H – объемная доля нанонаполнителя в нанокомпозите, W_H – массовое содержание нанонаполнителя.

Из уравнений (4) и (5) следует, что уменьшение размера частиц нанонаполнителя приводит к увеличению S_s , что усиливает склонность исходных частиц нанонаполнителя к агрегации. В свою очередь, расстояние между частицами агрегатами частиц нанонаполнителя можно рассчитать следующим образом [13]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2} \quad (7)$$

Число N частиц фрактального кластера радиуса R будет пропорционально величине R^D

$$N \sim R^D, \quad (8)$$

где D – размерность Хаусдорфа, которая была вычислена путем компьютерного моделирования Мекином [14] для трехмерного пространства $D = 2,495 \pm 0,06$.

Для $d = 3$ в работе [14] получено $D = 1,7$. Однако когда в качестве наполнителя (как в нашем случае) используются частицы меди, полученные разбавлением порошка меди в электролитическом водном растворе (*copper deposited electrolytically from aqueous solution*), вышеприведенные значения фрактальной размерности D становятся неприемлемыми [15]. Плотность наполнителя ρ_H в этом случае записывается в виде

$$\rho_H = \rho_{dens} (R/a)^{D-d}, \quad (9)$$

где ρ_{dens} – плотность твердой меди; a – нижняя граница характерных размеров кластера. Для меди $\rho_{dens} = 8930$ [кг/м³], $a = 14$ нм. Значения D в формулах (8) и (9) оцениваются экспериментально как [15]:

$$D = 2,43 \pm 0,03, \quad (10)$$

а для величины a установлено соотношение

$$1/a \propto V - (0,23V), \quad (11)$$

где V – напряжение в электролите.

В работе [16] предложено рассматривать структуру дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупность двух фракталов (мультифракталов) наполнителя с фрактальной размерностью D_k (в обозначениях работ [14, 15] $D_k = D$) и полимерной матрицы с фрактальной размерностью d_f . Наряду с D_k вводится в рассмотрение [13] фрактальная размерность агрегата частиц наполнителя d_H , определяемая соотношением

$$S_s = 410 \cdot R_p^{d_H - d}, \quad (12)$$

где S_s – удельная площадь поверхности нанонаполнителя, рассчитываемая по формуле (5); R_p – радиус частиц нанонаполнителя.

Подставляя в (5) $d = 3$ и для меди $\rho_{dens} = 8930$ [кг/м³], $a = 14$ нм получим

$$S_s = \frac{6 \cdot 10^6}{8930 \cdot \left(\frac{D_p}{28} \right)^{D_k - d} \cdot D_p}, \quad (13)$$

где D_p – диаметр частиц наполнителя.

Из (12) и (13) находим

$$410 \left(\frac{D_p}{2} \right)^{d_H - d} = \frac{6 \cdot 10^6}{8930 \cdot \left(\frac{D_p}{28} \right)^{D_k - d} \cdot D_p}$$

Логарифмируя последнее равенство и разрешая относительно d_H , получим

$$d_H = d + \frac{1}{\lg\left(\frac{D_p}{2}\right)} \left[6 + \lg\left(\frac{6}{8930}\right) \right] - (D_k - d)(\lg D_p - \lg 28) \lg D_p - \lg 410 \quad (14)$$

Остальные параметры, входящие в (3), определяются следующим образом. Общее соотношение между нормальным напряжением σ и напряжением сдвига τ имеет вид [17]

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Напряжение τ_M^1 в (3) определяется согласно уравнению [10]

$$\tau_M^1 = \tau_M (1 - \varphi_H^{2/3}), \quad (16)$$

где τ_M – предел текучести при сдвиге матричного полимера; φ_H – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое по формуле (6).

Модуль сдвига G_{HK} связан с модулем Юнга E_{HK} простым соотношением [10]:

$$G_{HK} = E_{HK}/d_f \quad (17)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, определяемая по формуле:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu_{HK}), \quad (18)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал нанокомпозита (в нашем случае $d = 3$);

ν_{HK} – коэффициент Пуассона нанокompозита, оцениваемый с помощью соотношения:

$$\frac{\sigma_T^{HK}}{E_{HK}} = \frac{1-2\nu_{HK}}{6(1+\nu_{HK})}. \quad (19)$$

Откуда находим

$$\nu_{HK} = \frac{E_{HK} - 6\sigma_T^{HK}}{6\sigma_T^{HK} + 2E_{HK}} \quad (20)$$

Здесь σ_T^{HK} – предел текучести нанонаполнителя, определяемый по результатам механических испытаний, а модуль упругости нанокompозита E_{HK} оценивается по формуле Коунто [18]:

$$E_{HK} = E_M \left\{ \left(1 - \varphi_H^{1/2} \right) + \frac{E_M}{\left[(1 - \varphi_H^{1/2}) / \varphi_H^{1/2} \right] E_M + E_H} \right\} \quad (21)$$

где E_M и E_H – модули упругости полимерной матрицы и нанонаполнителя.

Величина модуля вектора Бюргерса b_B для полимерных материалов определяется согласно уравнению

$$b_B = \frac{1}{10} \left(\frac{60.5}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, связанное с размерностью d_f уравнением

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (23)$$

Для теоретической оценки величины τ_M в уравнении (16) необходим независимый метод определения параметра $k(r) \cdot \lambda$. Такой метод дает уравнение [13]:

$$k(r) \cdot \lambda = \left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2} \quad (24)$$

В самом деле, подставляя (24) в (3), с учетом (14), находим

$$\tau_M^1 = \tau_{HK} - \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2}} \quad (25)$$

Соотношение (24) дает возможность найти реальный диаметр агрегатов частиц D_{ag} . Действительно, из (4), с учетом (13), получим

$$k(r) = \frac{7.5 \cdot 6 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \quad (26)$$

где D_p входит в знаменатель как безразмерная величина, равная числу нанометров в диаметре частиц наполнителя. Из (4) и (26), в условиях агрегации частиц наполнителя, имеем

$$k(r) \cdot \lambda = \frac{45 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \cdot \left[\left(\frac{4\pi}{3\psi_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_{ag}}{2} \quad (27)$$

Приравняв правые части уравнений (24) и (27), получим

$$\frac{45 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \cdot \left[\left(\frac{4\pi}{3\psi_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_{ag}}{2} \left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2} \quad (28)$$

Разрешая последнее уравнение относительно D_{ag} , находим

$$D_{ag} = \frac{\left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot D_p}{\frac{45 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \cdot \left[\left(\frac{4\pi}{3\psi_H} \right)^{1/3} - 2 \right]} \quad (29)$$

Формула (29) может использоваться для расчета реального диаметра агрегатов частиц наполнителя для рассматриваемого нами металло-полимерного нанокompозита при заданных значениях φ_H , W_H и D_p в нм. В частности, при $\varphi_H = 0,1157$, $W_H = 0,175$, $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ [нм], по формуле (29) получим $D_k = 213$ [нм].

2. Дисперсно-наполненный композит как совокупность двух фракталов.

В работах [16, 19] принята концепция структуры композита как совокупности двух фракталов – каркаса частиц наполнителя и самой полимерной матрицы. Их взаимодействие сводится в основном к «возмущению» структуры полимерной матрицы, которое

производится каркасом частиц наполнителя. Физический смысл понятия «возмущение» заключается в снижении степени ее локального порядка. Для аморфного состояния полимеров степень локального порядка структуры, определенная в рамках кластерной модели [20], осуществляет контроль важнейших свойств полимерной матрицы и, стало быть, всего композита в целом.

П. Мекин [21] получил соотношение, связывающее «меру сингулярности процесса» α с величиной удельной энергии G_{lc} :

$$G_{lc} = L_{cp}^{\alpha-2}$$

где L_{cp} – усредненный размер образца.

Мультифрактальные диаграммы обычно строятся в координатах $(\alpha-f)$, где α – скейлинговый показатель концентрации сингулярностей, а f характеризует размерность сингулярности α . При этом α представляет собой распределение «регулярностей процесса», связанное с энергетическими характеристиками процесса (например, разрушения), а величина f описывает спектр размерностей для фрактала опоры (например, поверхности разрушения). Величины α и f связаны соотношением [22]:

$$(q-1)D_q = q\alpha(q) - f(q), \quad (31)$$

где q – индекс деформации, D_q – обобщенная размерность Рени.

Из уравнения (30) следует, что пластичность композита G_{lc} определяют параметры D_k и d_f . Роль полимерной матрицы в этой ситуации заключается в том, что величина G_{lc} контролируется уровнем локальной пластической деформации, которая реализуется в полимерной матрице композита и зависит от ее характеристик. Роль каркаса частиц наполнителя состоит в видоизменении этих характеристик, т.е. в «возмущении» структуры полимерной матрицы. Для каркаса частиц наполнителя первым субфракталом с размерностью D_1 является поверхность частиц наполнителя, характер которой в основном зависит от степени агрегации исходных частиц наполнителя [23]. Поскольку D_1 соответствует условию α и f и фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя удовлетворяет равенству $d_H = 2 + f$, то в этой ситуации $d_H = 2 + \alpha$. Сравнивая последнее соотношение с уравнением (30), заключаем, что пластичность композита определяется величиной d_H :

$$G_{lc} = L_{cp}^{d_H-4} \quad (32)$$

Учитывая важность фрактальной размерности поверхности наполнителя d_H , рассмотрим влияющие на ее величину факторы. Как известно [16, 24], в дисперсно-наполненных композитах процесс агрегации исходных частиц наполнителя можно охарактеризовать двумя параметрами – фрактальной размерностью каркаса частиц наполнителя D_k , характеризующей их распределение по размерам, и параметром агрегации $k(r)$, служащим показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц наполнителя. Кроме того, показатель объемного содержания наполнителя φ_H также может служить одной из характеристик степени агрегации частиц наполнителя, поскольку процесс агрегации усиливается по мере роста φ_H [24].

На рис. 1 приведена вычисленная по формуле (14) зависимость d_H от D_p при фиксированном значении фрактальной размерности $D_k = 2,43$ и $d = 3$.

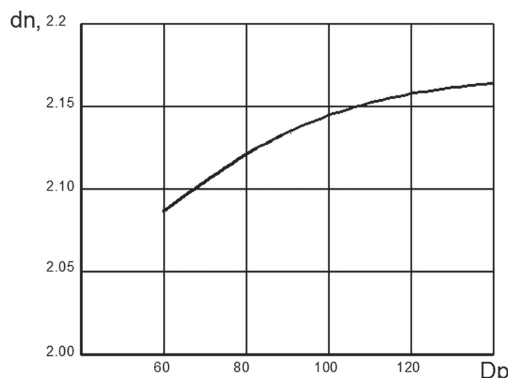


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности d_H поверхности агрегатов частиц наполнителя от диаметра частиц наполнителя D_p для рассматриваемого композита, при фиксированном значении фрактальной размерности ($D_k = 2,43$) каркаса частиц наполнителя.

Из рис. 1 видно, что величина d_H увеличивается с ростом диаметра частиц наполнителя D_p , что и следовало ожидать, поскольку

при агрегации частиц большого диаметра их упаковка во фрактальный кластер образует поверхность с большей фрактальной размерностью D_k вследствие ее большей шероховатости.

Зависимость d_H от $k(r)$ легко получается из формул (12) и (4). Из (4) имеем

$$S_s = \frac{\kappa(r)10^3}{7,5} \quad (33)$$

Приравняв правые части равенства (4) и (33), после логарифмирования получим

$$d_H = d + \frac{1}{\lg\left(\frac{D_p}{2}\right)} \left[\lg \kappa(r) + \lg \frac{10^3}{7,5 \cdot 410} \right]. \quad (34)$$

На рис. 2 представлена вычисленная по формуле (34) зависимость d_H от $k(r)$ при фиксированных значениях $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ нм, при этом d_H рассчитано по формуле (14), а $k(r)$ – по формуле (26).

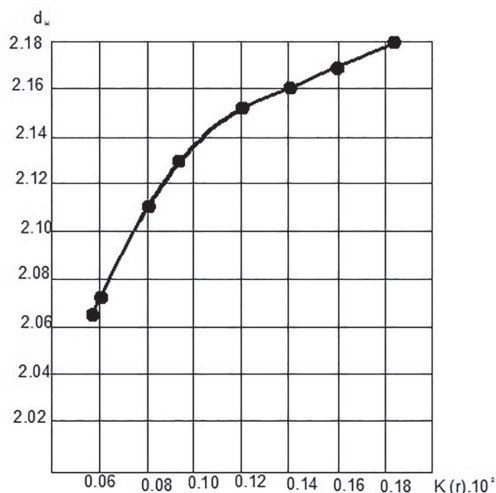


Рис. 2. Зависимость d_H от $k(r)$ при фиксированном значении фрактальной размерности D_k каркаса частиц наполнителя от параметра агрегации $k(r)$ для рассматриваемого композита.

Как видно из рис. 2 с ростом параметра агрегации $k(r)$ увеличивается значение d_H .

Заключение

Концепция структуры дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов) позволяет определить для «возмущения» структуры полимерной матрицы, инициируемого частицами наполнителя, зависимость от концентрации и размерности исходных частиц наполнителя.

С использованием методов фрактального анализа для металло-полимерных композитов установлены функциональные зависимости фрактальной размерности поверхности агрегатов исходных частиц наполнителя как от размеров частиц наполнителя, так и от степени их агрегации.

Показано, что с ростом размера частиц наполнителя и параметра их агрегации увеличивается значение фрактальной размерности поверхности агрегатов частиц наполнителя. Полученная в работе формула расчета реального диаметра агрегатов частиц наполнителя позволяет диагностировать степень агрегации и принимать превентивные меры по дезагрегации.

Переход к наноразмерным наполнителям и оптимизация параметров синтеза композитов дают возможность не только сократить удельный расход наполнителя, но и существенно повысить эксплуатационные свойства конструкционных материалов.

Литература

1. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И., Физические свойства прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993, с. 475.
2. Гуткин М.Ю., Овидко И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур, т.1. Нанокристаллические материалы: СПб: Янус, 2003, т.2 Нанослойные структуры и покрытия.

3. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Polymers, Composites and Nanocomposites – in Polymer Yearbook – 2011, (Ed G. Zaikov, C. Sirghei, R. Kozlowski (New-York: Nova – Science Publ. 2011, p 218).
4. Гомогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах – М.: Химия, 2000, с. 671.
5. Магерамов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида // Электронная обработка материалов, 2013, 49 (5), с. 1–5.
6. Flory P. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Press, Ithaca, N. Y., 1971, Chaps III, IV.
7. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Физические основы прочности материалов. Учебное пособие - Долгопрудный: Изд.дом "Интеллект" 2012 – с. 376.
8. Астахов М.В., Сорокина И.И. Исследование влияния наночастиц оксидов алюминия на механические свойства полимерных композитных материалов // Изв. вузов. Машиностроение, 2011, №11, с 56–60.
9. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасантом, 2008, 363 с.
10. Баланкин А. С., Синергетика деформируемого тела. М. : Изд-во МШ СССР, 1991, 404 с.
11. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009, 208 с.
12. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994 – 154 с.
13. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний. – М.: One Book, 2013.
14. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1983, vol. 27 (3), pp 1495–1507.
15. Brady R.M. and Ball R. C. Fractal growth of copper electrodeposits/ Nature vol 309, 17, May, 1984 pp. 225–229.
16. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов. //Механика композиционных материалов и конструкции. 1996, Т.2, №3–4, С.144–157.
17. Honeycombe R.W. The Plastic deformation of metals (London: Edward Arnold, 1986): Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972.
18. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. – Lambert Academic Publishing, 2012, 112 с.
19. Козлов Г.В., Довбня Л.А., Долбин И.В., Лижтов Ю.С. Взаимодействие основных компонент в дисперсно-наполненных композитах /cybernetica.ru/article /vzaimodeystviye-osnovnyh component-v-dispersno-napolnennyh-kompozitah, P. 140–144.
20. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymer // Ukrain. Polymer J. 1992. v.1 №3–4. P. 241–258.
21. Mecekin P. Stress distribution for a rigid fractal embedded in a two-dimensional elastic medium//Phys.Rev.A. 1987.v.36 №1. P. 325–331.
22. Halsey T.C., Jensen M.N., Kadanoff L., Protaccia I Shraiman B.I. Fractals measures and their singularities the characterization of strange sets //Phy.Rev.A. 1986. v.33 №2. p. 1141–1151.
23. Avnir D., Farin D., Pfeufer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. // Fractal surface of adsorbents // J.Chem. Phys. 1983. V. 79 № 7. p. 3566–3571.
24. Козлов Г.В. Овчаренко Е.Н., Липатов Ю.С. Моделирование процессов агрегации частиц наполнителя в полимерных композициях в рамках моделей необратимой агрегации // НАН Украины. 1999. №11. С. 128–132.

Особенности отверждения полиэфирного связующего, обусловленные разной длительностью воздействия ультрафиолетового облучения

Features of curing polyester binder due to the different duration of exposure to ultraviolet radiation

Е.А. ВЕШКИН, В.И. ПОСТНОВ, В.В. СЕМЕНЬЧЕВ, Е.В. КРАШЕНИННИКОВА

E.A. VESHKIN, V.I. POSTNOV, V.V. SEMENYCHEV, E.V. KRASHENINNIKOVA

Ульяновский научно-технологический центр федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Ульяновск

Ulyanovsk Science and Technology Centre of the Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials", Ulyanovsk

untcviam@viam.ru

Образцы из полиэфирного связующего РО-4761 облучали с помощью ультрафиолетовой установки. Исследованиями установлено, что величина микротвердости полимера по его сечению от поверхности образца к его сердцевине изменяется по параболическому закону, и с ростом времени воздействия ультрафиолета на образец его микротвердость увеличивается. При достижении полного отверждения связующего параболическая кривая вырождается в прямую линию. Предложен новый термин, характеризующий изменение микротвердости в объеме отвержденного полимера: «Коэффициент объемной анизотропии».

Ключевые слова: Полиэфирное связующее, ультрафиолетовое облучение, кинетика отверждения, микротвердость, параболическая зависимость, склерометрия

Samples of polyester binder RO-4761 were irradiated using an ultraviolet device. The investigations established that the microhardness of the polymer along its cross section, from the surface to core of the sample, varies according to a parabolic law. With increasing time of UV exposure the sample, its microhardness increases. When the binder is fully cured, the parabolic curve transforms into a straight line. A new term is proposed that characterizes the change in microhardness in the volume of the cured polymer: "Volume anisotropy coefficient".

Keywords: Polyester binder, ultraviolet irradiation, kinetics of curing, microhardness, parabolic dependence, sclerometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-27-30

Введение

Известно, что потребление полимерных конструкционных композиционных материалов постоянно растет, а объем их использования на мировом рынке приближается к 60 миллиардам евро, что свидетельствует о смещении акцента в использовании конструкционных материалов – от металлических к неметаллическим [1]. В XX веке, в послевоенные годы, стратегические интересы нашей страны представляла оборонная промышленность, которая в полной мере обеспечивала армию передовой техникой и вооружением. В настоящее время на такое же важнейшее, стратегическое направление развития страны должна быть выдвинута отечественная наука [2–3], которая, выходя на передовые рубежи прогресса, значительно повысит эффективность производства путем внедрения новых материалов и энергосберегающих технологий [4–6]. За последние десятилетия, благодаря своим уникальным свойствам и технологичности, наиболее широкое распространение в авиационной промышленности получили полимерные композиционные материалы (ПКМ) [7].

В период разработки наукоемких технологических процессов, особенно посвященных созданию новых материалов с уникальными свойствами, всегда требуется проведение всесторонних исследований полученных образцов материала для оценки их свойств в зависимости от назначенных технологических режимов [8]. Эксплуатационные свойства ПКМ в первую очередь определяются наполнителем, в качестве которого обычно используют органические, угольные, стеклянные или борные волокна [9]. Вместе с этим следует отметить и важную роль, которая отводится в композите матрице [10], именно сочетание выбранных наполнителей и связующего приводит к появлению нового конструкционного материала со свойствами, удовлетворяющими требованиям разработчиков авиационной техники [11–12].

Технологические параметры процесса формования ПКМ оказывают наибольшее влияние на физико-механические свойства композитов, сюда относятся и особенности способов формования детали или полуфабриката, и выбранные температурно-временные режимы, и способы подвода тепла [13–14]. Полимеризация связующего в объеме под действием температуры происходит не одновременно, а с некоторыми различиями, которые вызваны неодинаковыми условиями подачи и отвода тепла от формируемой детали и природой связующего. Для того, чтобы выявить закономерности изменения измеряемой величины в объеме отвержденного полимера, необходимо, во-первых, выбрать достаточно чувствительные методы оценки изучаемой характеристики [15–18] и, во-вторых, применить эти методы для различных зон исследуемого образца [19–21].

Следовательно, проявление анизотропии свойств отвержденного полимера по его толщине вследствие различного теплообмена формируемого образца вполне возможно. Таким образом, целью настоящей работы являются исследования закономерностей изменения микротвердости ненаполненных полимеров на основе полиэфирного связующего РО-4761 по толщине образца при различной длительности воздействия ультрафиолетового облучения данного связующего. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1 «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [22].

Методическая часть

В качестве объекта исследования были изготовлены образцы из полиэфирного связующего РО-4761, отверждение которых осуществляли путем их облучения с помощью ультрафиолетовой установки марки UVI Led-1,5: пиковая плотность мощности на

облучаемой поверхности составляла 36 Вт/м², длительность облучения образцов ультрафиолетом составляла 5 минут и 3, 6, 11, 36 и 40 часов. Образцы представляли собой параллелепипеды толщиной (S) 8 мм [23], из которых в высотном направлении изготавливали микрошлифы для последующего определения значений микротвердости. Микротвердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 [24], при этом нагрузка на индентор составляла 0,5 Н (50 г).

Для того чтобы зоны измерений микротвердости различных образцов гарантированно совпадали, было выделено пять условных зон (линий) по толщине образца (рис. 1):

- сердцевинная зона с координатой S/2 (осевая линия);
- две полусредние зоны с координатами S/4;
- две подповерхностные зоны, расположенные на глубине 0,5 мм от лицевой и оборотной поверхностей образца.

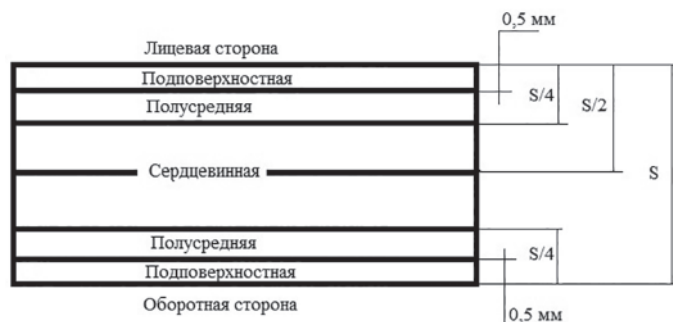


Рис. 1. Координатная схема расположения зон в образце: S – толщина образца.

В каждой из обозначенных зон делали по 12 уколов индентором микротвердомера, после измерений диагоналей отпечатков вычисляли среднее значение диагонали отпечатка пирамиды для каждой зоны [25] и уже по этому среднему значению рассчитывали величину микротвердости.

После расчета значений микротвердости строили графики зависимости величины микротвердости от глубины расположения зон относительно лицевой стороны образца. Царапины с помощью лабораторного склерометра наносили таким образом, чтобы сформированная бороздка пересекала все выделенные зоны образца, в которых проводили измерения микротвердости, нагрузка на индентор склерометра составляла 10 Н (1 кг). Полученные склерометрические бороздки исследовали, при этом оценивали значения их ширины в разных зонах по толщине образца. Ширину бороздок в микрометрах измеряли с помощью инвертированного микроскопа «Олимпус», после чего их фотографировали.

Экспериментальные материалы и их обсуждение

На рис. 2 показаны кривые, характеризующие изменение микротвердости полимеров по их толщине в зависимости от длительности воздействия на них ультрафиолетового облучения. Из приведенного семейства кривых видно, что параболический ход кривых с ростом длительности ультрафиолетового облучения становится менее выражен и при длительности воздействия ультрафиолета 40 часов перерождается в прямую линию.

Следует также отметить практически симметричный ход кривых: значения микротвердости в одноименных зонах одинаковы, а максимальные значения микротвердости присущи только сердцевинной зоне образцов [26–27]. Из представленных зависимостей изменения микротвердости в сечении образцов из полиэфирного связующего РО-4761 следует, что максимальная разность (61 МПа) между значениями микротвердости, полученными в подповерхностных зонах и в сердцевине, отмечена на образцах с минимальной длительностью облучения (5 минут). С увеличением длительности ультрафиолетового облучения величина микротвердости образцов растет, а разность в значениях микротвердости в подповерхностных зонах и в сердцевине уменьшается.

Изложенное выше иллюстрируется графиками, приведенными на рис. 3, где показано изменение микротвердости в сердцевинной и подповерхностной зонах образцов с увеличением длительности ультрафиолетового облучения от 5 минут до 40 часов.

Из приведенного рисунка видно, как с ростом времени облучения ультрафиолетом значения микротвердости подповерхностных

зон «догоняют» значения микротвердости сердцевинных зон образцов, и при длительности облучения порядка сорока часов эти значения сравниваются. Следовательно, при данной длительности отверждения связующего ультрафиолетом микротвердость во всем объеме полимера выравнивается, то есть анизотропия по данному параметру в нем отсутствует. Для количественной оценки анизотропии исследуемой характеристики авторами предложена новая характеристика «Коэффициент объемной анизотропии», которая является безразмерной величиной и свидетельствует о наличии различий в значениях микротвердости отвержденного связующего по толщине полимера.

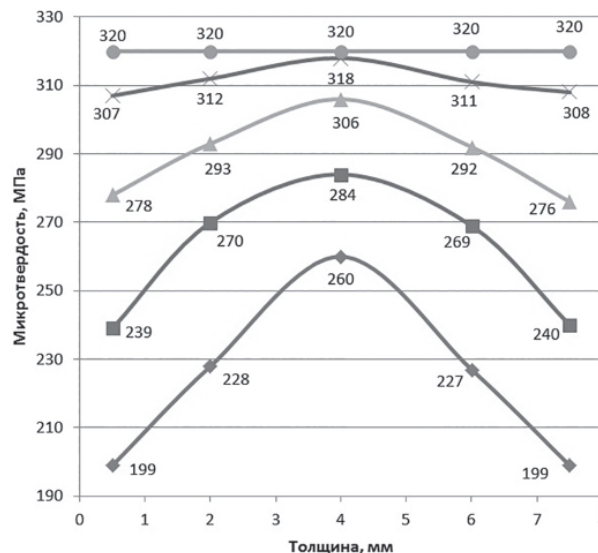


Рис. 2. Микротвердость в сечении образцов из полиэфирного связующего РО-4761, отвержденного при различной длительности ультрафиолетового облучения: ♦ – 5 минут, ■ – 3 часа, ▲ – 6 часов, х – 11 часов, • – 40 часов.

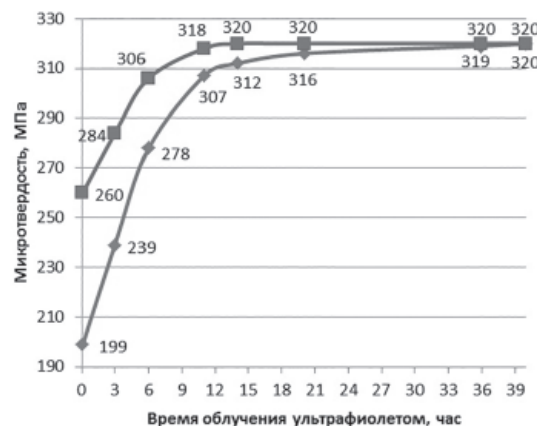


Рис. 3. Микротвердость в подповерхностной (♦) и сердцевинной (■) зонах образца из полиэфирного связующего РО-4761, отвержденного при различной длительности ультрафиолетового облучения.

Коэффициент объемной анизотропии может принимать положительные, отрицательные или нулевые значения. Положительное значение коэффициента свидетельствует о том, что величины микротвердости в сердцевине отвержденного связующего превышают микротвердость в подповерхностных зонах. Отрицательные значения коэффициента указывают на обратный эффект, то есть значения микротвердости в сердцевине сечения полимера меньше, чем в подповерхностных зонах. Нулевые значения коэффициента свидетельствуют об отсутствии анизотропии.

Коэффициент объемной анизотропии (В) рассчитывается по формуле:

$$B = (H_{\text{мс}} - H_{\text{мп}}) / H_{\text{мс}},$$

где $H_{\text{мс}}$ – значение микротвердости в середине высотного сечения образца (МПа);

$H_{\text{мп}}$ – значение микротвердости непосредственно под лицевой поверхностью высотного сечения образца (МПа).

Рассчитанные на основании приведенной формулы значения коэффициентов объемной анизотропии для образца из связующего РО-4761 представлены на рис. 4.

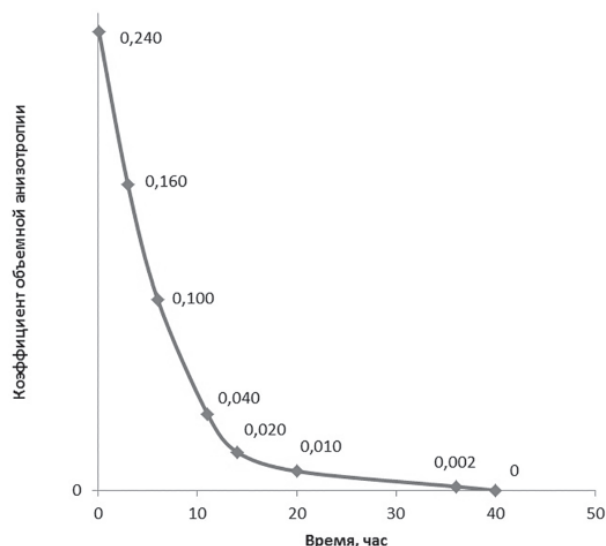


Рис. 4. Коэффициент объемной анизотропии для полиэфирного связующего РО-4761, отвержденного при различной длительности ультрафиолетового облучения.

Видно, что с ростом времени ультрафиолетового облучения образцов коэффициент объемной анизотропии падает и при отсутствии анизотропии свойств становится равным нулю. Ход кривой изменения коэффициента объемной анизотропии хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 2: при длительности отверждения, равной 40 часам, разность в значениях микротвердости любых зон сечения образца отсутствует и коэффициент $B = 0$.

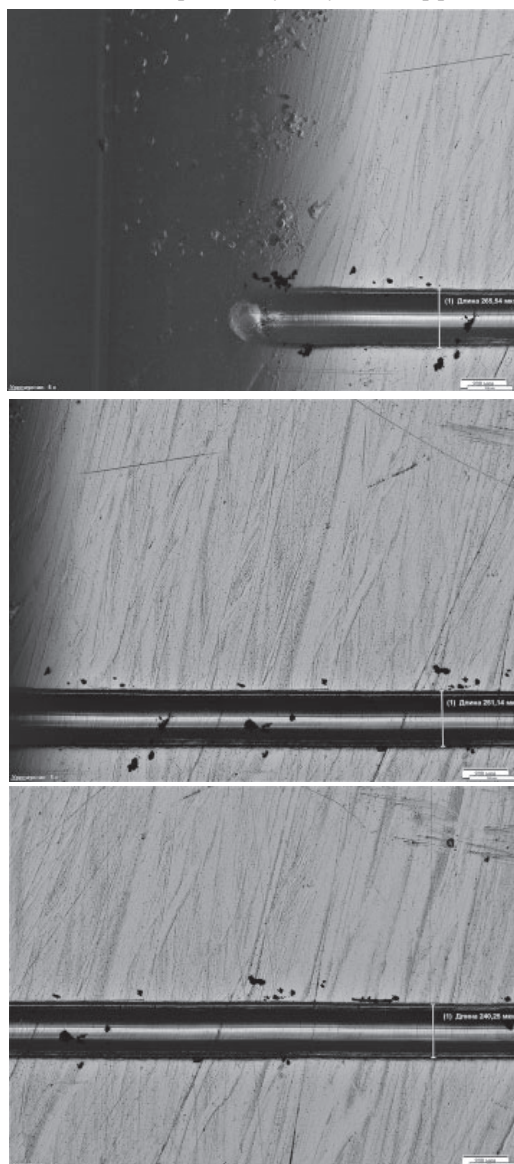


Рис. 5. Склерометрические бороздки по толщине образца: а – подповерхностная зона; б – полусредняя зона; в – сердцевинная зона.

На рис. 5 в качестве примера, иллюстрирующего возможность применения для исследований объемной анизотропии свойств полимера, показаны склерометрические бороздки, полученные на образце, отверженном ультрафиолетовым облучателем в течение 3 часов (параболическая кривая вторая снизу на рис. 2).

На приведенных фотографиях рис. 5 показаны фрагменты одной и той же бороздки, но расположенные в разных зонах сечения образца (в подповерхностной, полусредней и сердцевинной), длина видимого фрагмента бороздки на фотоснимках составляет 0,7 мм (см. масштаб). Склерометрические бороздки представляют собой ровные, без каких-либо дефектов русла, берега бороздок четко выражены, на поверхности шлифа и на дне бороздки просматриваются отдельные поры, образовавшиеся при отверждении образца. На снимках приведены значения ширины бороздки в каждой из рассматриваемых зон: ширина бороздки в подповерхностной зоне на 14 мкм превышает ширину бороздки в полусредней зоне и на 25 мкм – в сердцевинной зоне. Следовательно, проведенный эксперимент также свидетельствует о том, что твердость полимера в сердцевинной зоне выше, чем в подповерхностной.

На рис. 6 показан график изменения ширины склерометрической бороздки по толщине образца в зависимости от удаления от лицевой поверхности, здесь так же, как и в случае с исследованием закономерности изменения микротвердости, ярко выражена тенденция изменения ширины бороздки по параболической зависимости. Как видно из полученного графика, минимальная ширина бороздки приходится на сердцевину образца, а максимальная – на подповерхностные зоны. Учитывая тот факт, что меньшей ширине бороздки соответствует большая микротвердость, этот эксперимент позволил лишний раз подтвердить полученные закономерности изменения свойств полимера по его сечению.

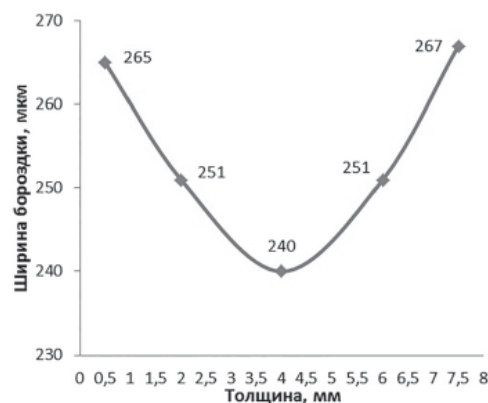


Рис. 6. Ширина склерометрической бороздки по толщине образца.

Механизм исследованного явления заключается в том, что протекание экзотермического процесса с выделением тепла является характерным при полимеризации полиэфирных связующих. После прекращения принудительного энергетического воздействия (ультрафиолет, инфракрасное излучение, тепло и др.) на формуемый образец, деталь или полуфабрикат его лицевая и обратная поверхности сравнительно легче отдают тепло в окружающую среду, и, учитывая, что процесс полимеризации протекает с выделением тепла, становится понятно, почему сердцевинные и полусредние зоны сечения образца будут находиться под воздействием повышенной температуры более длительное время.

Визуализация предложенного коэффициента объемной анизотропии в виде графика наглядно показывает кинетику его изменения, а значит, и кинетику отверждения полимера. Понятно, что во всех случаях, когда коэффициенты объемной анизотропии имеют положительные значения, ветви параболы направлены вниз, и максимальные значения микротвердости будут находиться в вершине параболической кривой. В случаях, когда коэффициенты объемной анизотропии имеют отрицательные значения, ветви параболы будут направлены вверх, при этом в вершине параболической кривой будут находиться минимальные значения микротвердости, а максимальная микротвердость будет присуща подповерхностным зонам. И, как уже отмечалось выше, нулевым значениям коэффициентов объемной анизотропии будет соответствовать прямая линия, свидетельствующая о постоянстве свойств образца по его толщине.

Проведенные исследования образцов из полиэфирного связующего, отвержденных при различной длительности воздействия ультрафиолетового излучения, а также полученные в результате этих исследований результаты свидетельствуют о том, что сформированная в работе цель по выявлению закономерностей изменения микротвердости образцов по их толщине достигнута.

Заключение

Увеличение длительности ультрафиолетового облучения образцов, изготовленных из полиэфирного связующего РО-4761, от 5 минут до 40 часов приводит к общему росту значений микротвердости и уменьшению разницы величин микротвердости между подповерхностными и сердцевинной зонами сечения образца, а в дальнейшем – и к перерождению параболической кривой в прямую линию. Предложен новый термин, получивший название «Коэффициент объемной анизотропии», свидетельствующий о наличии различий в значениях микротвердости отвержденного связующего по толщине полимера. Этот коэффициент способен принимать положительные, отрицательные или нулевые значения: нулевые значения коэффициента объемной анизотропии характеризуют отсутствие анизотропии свойств в сечении образца. Исследованные характеристики величин микротвердости и значений ширины склерометрических бороздок показали высокую чувствительность к изменению состояния отвержденного полимера.

Литература

1. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №S. С. 231–242.
2. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран». / Под общей редакцией академика РАН Каблова Е.Н. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*, 2013. № S1. С. 3–9.
4. Ильин В.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Петухов В.И., Никитин К.Е. Эффективность современных наукоемких технологий // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 2007. С. 413–416.
5. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Оценка связующего ВСТ-1210 с различными режимами отверждения методами склерометрии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №8. Ст.09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-9-9.
6. Семенычев В.В., Вешкин Е.А., Постнов В.И. Применение склерометрии для оценки адгезии никелевого покрытия к стеклопластику // *Перспективные материалы*. 2017. № 12. С. 75–81.
7. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. № S. С. 7–17.
8. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
9. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
10. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Е. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №S. С. 260–265.
11. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / Под общ. ред. академика РАН, профессора Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
12. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. 343 с.
13. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // *Пластические массы*, 2013. №6. С. 56–61.
14. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2011. №3. С. 20–26.
15. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов // *Методы испытания на микротвердость*. М.: Наука, 1965. С. 255–260.
16. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах // *Авиационные материалы и технологии*, 2018. №1. С. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
17. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров // *Пластические массы*, 2016. №3–4. С. 15–17.
18. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние релаксационных явлений на физические свойства полимерных материалов // *Пластические массы*, 2017. №5–6. С. 3–6.
19. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение М.: Машиностроение, 1967. 391 с.
20. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
21. Михальченков А.М., Комогорцев В.Ф., Дьяченко А.В. Метод испытаний на адгезионную прочность системы полимерная клеевая композиция – металлический сплав // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2015. №8. С. 59–61.
22. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
23. ГОСТ 2.321-84. Единая система конструкторской документации. Обозначения буквенные.
24. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
25. Кенуй М.Г. Быстрые статистические вычисления. Упрощенные методы оценивания и проверки: Справочник. М.: Статистика, 1979. 69 с.
26. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В., Ершов В.В. Об эффективности отверждения заготовок из полимербетона с полиэфирной матрицей ультрафиолетовым облучателем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №12. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-7-7.
27. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Анализ некоторых характеристик полимербетона нетрадиционными методами // *Клеи. Герметики. Технологии*, 2018. №2. С. 29–34.
28. Майникова Н.Ф., Никулин С.С., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. и др. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков // *Пластические массы*, 2014. №9–10. С. 35–37.
29. Бессонов И.В., Копицына М.Н. Новые препреги на основе ненасыщенных полиэфирных смол, модифицированных полисилоксановыми олигомерами // *Пластические массы*, 2015. №3–4. С. 38–43.
30. Еренков О.Ю. Исследование влияния времени обработки полимерных материалов поверхностно-активными веществами на их прочность // *Пластические массы*, 2015. №11–12. С. 44–47.

Влияние обработки поливинилхлорида на процесс десорбции пластификатора

Effect of the treatment of polyvinyl chloride on the plasticizer desorption process

А.В. ДЕДОВ

A.V. DEDOV

ООО «ИНТЦ ПОИСК»

LLC "INTC POISK"

dedovs55@rambler.ru

Рассмотрены подходы к обоснованию способов снижения потерь пластификаторов при экстрагировании из поливинилхлорида. Предложены параметры оценки эффективности способов снижения потерь, связанных с обработкой поливинилхлорида ультрафиолетовым излучением. Установлено влияние времени облучения на механизм экстрагирования пластификаторов спиртами и кинетику экстрагирования.

Ключевые слова: пластификатор, экстрагирование, обработка

The approaches to justification of ways to reduce the loss of plasticizers in the extraction of polyvinylchloride are considered. The parameters for evaluating the effectiveness of ways to reduce losses associated with the treatment of polyvinyl chloride with ultraviolet radiation are proposed. The influence of the irradiation time on the mechanism of extraction of plasticizers with alcohols and the kinetics of extraction has been established.

Keywords: plasticizer, extraction, processing

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-31-33

Десорбция пластификатора из поливинилхлорида (ПВХ) приводит к повышению температуры стеклования полимера со снижением эксплуатационных свойств и негативному воздействию выделившегося пластификатора на человека и окружающую среду. Процесс десорбции включает стадию переноса пластификатора из объема к поверхности ПВХ и стадию переноса выделившегося пластификатора с поверхности в окружающую среду. Стадия с минимальной скоростью переноса пластификатора является лимитирующей стадией процесса [1]. Способ снижения потерь пластификатора зависит от лимитирующей стадии процесса.

Если лимитирующей стадией является стадия переноса пластификатора из объема к поверхности, то кинетика десорбции определяется скоростью диффузии пластификатора в ПВХ [1]. Если лимитирующей стадией является стадия переноса выделившегося пластификатора с поверхности ПВХ, то кинетический параметр зависит от фазового состояния окружающей среды. При испарении в качестве кинетического параметра используется летучесть пластификатора, при экстрагировании – скорость растворения пластификатора в экстрагенте, а при миграции (контакт с твердым материалом, способным поглощать выделившийся пластификатор) – скорость диффузии пластификатора в твердом теле [1]. Способы снижения скорости диффузии пластификатора в ПВХ могут отличаться от способов снижения скорости переноса с поверхности полимерного материала в окружающую среду.

В случае зависимости кинетики десорбции от скорости диффузии пластификатора в ПВХ процесс протекает в две стадии [2–5]. После десорбции определенной доли пластификатора происходит стеклование ПВХ, и скорость диффузии пластификатора в стеклообразном ПВХ уменьшается, что соответствует переходу ко второй стадии [6]. При сохранении границы раздела фаз ПВХ – окружающая среда, что достигается при испарении, миграции и частично при экстрагировании, доля пластификатора, десорбция которой приводит к переходу ко второй стадии процесса, зависит только от температуры окружающей среды.

При экстрагировании в условиях встречного потока экстрагента в ПВХ доля пластификатора, десорбция которой приводит к переходу ко второй стадии, зависит не только от температуры, но и от взаимодействия в объеме набухшего слоя компонентов системы ПВХ – пластификатор – экстрагент. Такое взаимодействие может привести к тому, что доля пластификатора, потеря которой приво-

дит ко второй стадии экстрагирования, может отличаться от этой доли процесса при постоянной границе раздела фаз [3–5].

Двухстадийный процесс десорбции пластификатора из ПВХ отражается кинетическими зависимостями в системе координат $M_t/M_0 - \tau^{0,5}$ (где M_t – количество пластификатора, кг, десорбированное за время τ , M_0 – начальное количество пластификатора в ПВХ, кг) [2–5]. Условный вид кинетических зависимостей десорбции пластификаторов из ПВХ в данной системе координат представлен на рис. 1 (зависимость 1).

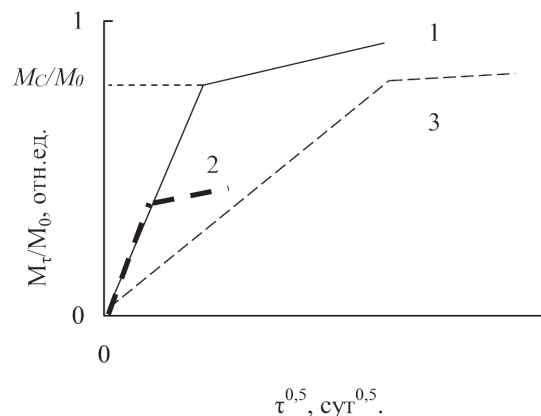


Рис. 1. Условный вид кинетических зависимостей десорбции пластификаторов из исходного ПВХ (1) и обработанного ПВХ при реализации подхода 1 (2) и подхода 2 (3) (пояснение в тексте).

В данной системе координат кинетические зависимости процесса десорбции состоят из двух линейных отрезков, тангенс угла наклона которых соответствует условной скорости первой и второй стадий. Точка пересечения линейных отрезков соответствует доле пластификатора, десорбированного на первой стадии, потеря которой приводит к переходу ко второй стадии процесса (рис. 1, зависимость 1) [2–5].

Практическое значение имеет обоснование способа снижения потерь пластификатора на первой стадии, условная скорость которой выше условной скорости второй стадии и за время которой десорбируется значительная часть пластификатора. Начальный отрезок кинетических зависимостей в системе координат $M_t/M_0 - \tau^{0,5}$ (рис. 1) описывается уравнениями общего вида:

$$M_t/M_0 = k\tau^{0.5} \text{ при } M_t/M_0 = M_C/M_0 \quad (1)$$

где k – коэффициент размерности, время^{-0,5}, который соответствует условной скорости десорбции на первой стадии процесса; M_C – количество пластификатора, десорбированного на первой стадии, кг; отношение M_C/M_0 определяет долю пластификатора, который десорбируется на первой стадии (на рис. 1 показан способ определения отношения M_C/M_0) [7–10].

Применение уравнения (1) ограничено зависимостью коэффициента k от толщины полимерного материала, которая влияет на параметр M_0 , в то время как параметр M_t не зависит от толщины. Такое соотношение между параметрами M_0 и M_t определяет зависимость отношения M_t/M_0 от толщины материалов [10–13]. В работах [2–5, 11] для оценки зависимости коэффициента k от толщины полимерного материала обосновано применение комплексного параметра $(k\ell)^{-1}$, где ℓ – параметр, связывающий толщину полимерного материала и условия контакта с окружающей средой, при одностороннем контакте $\ell = d$, а при двустороннем контакте $\ell = d/2$. Размерность комплексного параметра, в данном случае сут^{0,5}·мм⁻¹, соответствует квадратному корню из времени потерь всего количества пластификатора ($M_t/M_0 = 1$) из материала толщиной 1 мм. Увеличение $(k\ell)^{-1}$ отражает снижение скорости десорбции пластификатора, что соответствует $(k\ell)^{-1} = \Pi$ (где Π – постоянная для определенных условий десорбции) и $k = (\Pi\ell)^{-1}$.

Из кинетической зависимости десорбции (рис. 1, зависимость 1) вытекают два подхода к снижению потерь пластификаторов. Первый подход связан с разработкой способов уменьшения потерь на первой стадии. При реализации данного подхода уменьшается отношение M_C/M_0 или время первой стадии при постоянной условной скорости этой стадии ($k = \text{const}$). При реализации такого подхода кинетические зависимости десорбции соответствуют зависимости 2 на рис. 1. Второй подход связан с разработкой способов снижения условной скорости первой стадии ($k \neq \text{const}$) при выполнении условия $M_C/M_0 = \text{const}$. При реализации данного подхода кинетика десорбции отражается зависимостью 3 на рис. 1. Практическое значение имеет способ, при реализации которого достигается одновременное уменьшение параметров M_C/M_0 и k или, соответственно, увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$.

Целью работы является применение параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 для оценки способа уменьшения потерь пластификатора из ПВХ после воздействия на полимерный материал ультрафиолетового излучения.

Предложенные параметры использовали для обработки экспериментальных результатов работы [12], связанной с исследованием кинетики экстрагирования спиртами диоктилфталата (ДОФ) из пленок на основе суспензионного ПВХ. Высокая растворимость ДОФ в спиртах обеспечивает быстрое удаление выделившегося пластификатора с поверхности пленки. Поэтому в условиях эксперимента кинетика экстрагирования зависит от скорости диффузии ДОФ в ПВХ. Экстрагирование ДОФ протекает в условиях встречного потока спирта в ПВХ. Использовали образцы размером 20×50 мм и толщиной 2,5 мм состава 50 мас.ч. ДОФ и 3 мас.ч. стабилизатора на 100 мас.ч. ПВХ. Молекулы ДОФ имели радиоактивные изотопы углерода. Кинетику экстрагирования определяли по изменению радиоактивности спирта.

Для обработки ПВХ использовали лампу мощностью 15 Вт, обеспечивающую ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение) длиной волны 254 нм, и расположенную на расстоянии 10 см от поверхности образца. При обработке УФ-излучением протекают два процесса, такие как сшивка макромолекул поверхностного слоя пленки, что снижает скорость диффузии пластификатора в модифицированном слое, и деструкция, которая увеличивает скорость диффузии в этом слое.

В работе [12] долю ДОФ, экстрагированного из ПВХ за определенное время, оценивали параметром, который при использовании принятого обозначения переменных имеет вид M_t/M_∞ (где M_∞ – количество пластификатора, экстрагируемое из ПВХ за бесконечное время эксперимента, $M_\infty \leq M_0$). При таком подходе к оценке кинетики экстрагирования ДОФ возникает дополнительная переменная, такая как M_∞ , величина которой зависит от химической природы и температуры экстрагента [12]. В то же время выбор параметра для оценки доли экстрагированного ДОФ влияет на $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 .

Экспериментальные данные работы [12] использовали для расчета отношения M_t/M_0 , на основе которых получили кинетические зависимости в системе координат $M_t/M_0 - \tau^{0.5}$ и установили значения параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 . Зависимости $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 от времени облучения представлены соответственно на рис. 2 и 3.

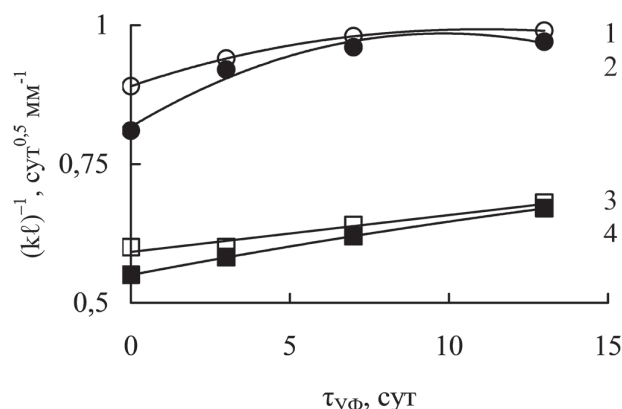


Рис. 2. Зависимости параметра $(k\ell)^{-1}$ от времени действия УФ-излучения при экстрагировании ДОФ из ПВХ метанолом (1), этанолом (2), *n*-пропанолом (3) и *n*-бутанолом (4).

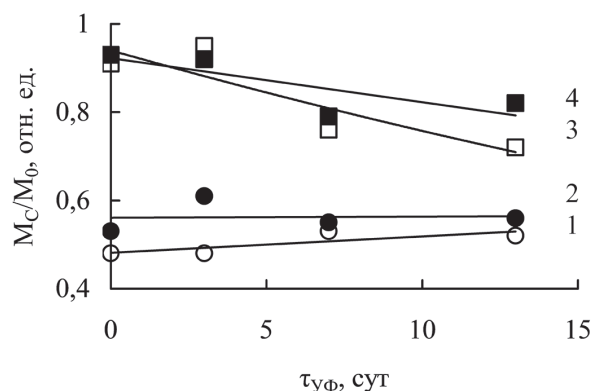


Рис. 3. Зависимости M_C/M_0 от времени действия УФ-излучения при экстрагировании ДОФ из ПВХ метанолом (1), этанолом (2), *n*-пропанолом (3) и *n*-бутанолом (4).

Обработка УФ-излучением приводит к одновременному изменению параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 . Кроме времени облучения, изменение этих параметров зависит от химической природы экстрагента (рис. 2 и 3).

Обработка УФ-излучением в течение 7 суток при экстрагировании метанолом и этанолом обеспечивает 10–15% увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$, что соответствует уменьшению условной скорости первой стадии. Дальнейшее увеличение времени обработки от 7 до 13 суток практически не влияет на параметр $(k\ell)^{-1}$, при времени обработки более 13 суток происходит снижение параметра $(k\ell)^{-1}$ и соответственно возрастание потерь на первой стадии экстрагирования. При экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом увеличение времени обработки приводит к непрерывному возрастанию параметра $(k\ell)^{-1}$, величина которого при 13 сутках облучения на 30% превышает величину этого параметра для необработанного ПВХ (рис. 2). При экстрагировании метанолом и этанолом увеличение времени обработки приводит к непрерывному возрастанию M_C/M_0 , что соответствует увеличению доли ДОФ, которая экстрагируется на первой стадии процесса. При экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом обработка в течение 13 суток приводит к 15–20% снижению параметра M_C/M_0 или уменьшению доли, экстрагируемой на первой стадии (рис. 3).

Представленные данные (рис. 2, 3) отражают влияние продолжительности облучения на соотношение между процессом сшивки макромолекул поверхностного слоя ПВХ и процессом формирования дефектности в модифицированном поверхностном слое, которые протекают параллельно и в противоположных направлениях влияют на кинетику экстрагирования. Формирование дефектов, размеры и количество которых зависят от времени обработки, является следствием изменения химического состава макромолекул ПВХ под действием облучения и релаксации модифицированного слоя.

Влияние химической природы экстрагента на зависимости параметра $(k\ell)^{-1}$ от времени облучения свидетельствует о том, что дефекты поверхностного слоя имеют размеры, соизмеримые с размерами молекул этанола. При времени облучения менее 7 суток преобладает процесс сшивки, что отражается снижением параметра $(k\ell)^{-1}$ при экстрагировании различными спиртами. При времени обработки больше 7 суток процесс формирования дефектности начинает преобладать над процессом сшивки, что приводит к возрастанию переноса метанола и этанола в ПВХ. Возрастание встречного потока этих спиртов в ПВХ приводит к увеличению скорости экстрагирования ДОФ и отражается снижением параметра $(k\ell)^{-1}$ (рис. 2). Непрерывное увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$ при росте времени облучения, которое наблюдается при экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом (рис. 2), свидетельствует о том, что в процессе обработки не происходит увеличение размеров дефектов, а рост переноса метанола и этанола в ПВХ является следствием повышения количества дефектов постоянного размера.

Размеры дефектов обеспечивают перенос в ПВХ метанола и этанола, которые оказывают пластифицирующее действие и частично заменяют экстрагированный ДОФ. Отмеченное действие сорбированного метанола или этанола отражается возрастанием M_C/M_0 с увеличением времени облучения (рис. 3). В то же время микродефекты не доступны для переноса *n*-пропанола и *n*-бутанола, а сшивка поверхностного слоя снижает перенос этих спиртов в ПВХ. Следствием уменьшения переноса спиртов с относительно большими молекулами является снижение доли ДОФ, которая экстрагируется на первой стадии (рис. 3).

Выводы

- параметры $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 можно использовать для оценки эффективности УФ-излучения для снижения потерь пластификатора при экстрагировании;
- количественная оценка эффективности обработки УФ-излучением на кинетику экстрагирования зависит от химической природы спирта;
- в процессе обработки УФ-излучением на поверхности полимера формируются микродефекты, размеры которых определяют перенос спирта в ПВХ и не изменяются при увеличении времени обработки.

Литература

1. Calvert P.D., Billingham N.C. Loss of Additives from Polymers: A Theoretical Model // *Journal of Applied Polymer Science*. 1979. V. 24. №3. P. 357–369.
2. Дедов А.В. Особенности моделирования кинетики экстрагирования пластификаторов из поливинилхлорида // *Пласт. массы*. 2005. №2. С. 42–43.
3. Дедов А.В. Экстрагирование пластификатора топливами при хранении в полимерных баках. Моделирование кинетики процесса // *Химия и технология топлив и масел*. 2004. №3. С. 29–30.
4. Дедов А.В. Поливинилхлорид медицинского назначения с низкой скоростью экстрагирования пластификатора // *Наукоемкие технологии*. 2014. Т.15. №3. С. 39–42.
5. Власенко Е.А., Горкавенко В.В., Дедов А.В. Кинетика экстрагирования пластификатора топливом и маслом из полимерного бака // *Наукоемкие технологии*. 2015. Т.16. №7. С. 47–50.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Под ред. А.А. Аскадского. М. Научный мир. 2007. 573 с.
7. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баблюк Е.Б. Моделирование процесса миграции пластификаторов из эластомера // *Высоком. соед.* 2000. А. Т.42. №1. С. 124–128.
8. Дедов А.В., Назаров В.Г., Баблюк Е.Б. Моделирование кинетики миграции фталатных пластификаторов из поливинилхлорида // *Высокомол. соед.* 2000. Б. Т.42. №5. С.884–886.
9. Дедов А.В., Назаров В.Г. О закономерностях миграции стабилизаторов из модифицированных полимеров // *Высокомол. соед.* А. 2001. Т.43. №9. С.1574.
10. Дедов А.В., Назаров В.Г. Моделирование процесса миграции дибутилфталата из поливинилхлорида // *Высокомол. соед.* 2002. Т.44. Б. №4. С. 729.
11. Дедов А.В. Эмпирическая модель для прогнозирования кинетики десорбции ингредиентов из полимерных материалов различной толщины // *Пласт. массы*. 2016. №3–4. С.32–34.
12. Papaspyrides C.D. Flexible poly(vinyl chloride) sheets: 1/ Interrelations between ultra-violet irradiation and plasticizer migration into alcohols // *Polymer*. 1986. V.27. №12. P. 1967–1970.

**Дисперсионная полимеризация *n*-бутилакрилата
под действием сополимеров акриловой кислоты и N-изопропилакриламида**

**Dispersion polymerization of *n*-butylacrylate
under the action of acrylic acid and N-isopropylacrylamide copolymers**

Н.С. СЕРХАЧЕВА¹, Е.В. ЧЕРНИКОВА², Н.И. ПРОКОПОВ¹,

М.С. БАЛАШОВ¹, В.В. ОГАЙ¹, Р.В. ТОМС¹

N.S. SERKHACHEVA¹, E.V. CHERNIKOVA², N.I. PROKOPOV¹,

M.S. BALASHOV¹, V.V. OGAY¹, R.V. TOMS¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

natalia-serkhacheva@yandex.ru

Исследованы закономерности дисперсионной радикальной полимеризации *n*-бутилакрилата в водно-спиртовой среде под действием полимерных тритиокарбонатов на основе сополимеров акриловой кислоты и N-изопропилакриламида. Найдены условия образования блок-сополимера с контролируемой молекулярной массой и высоким выходом. Синтезированы устойчивые суспензии блок-сополимеров с унимодальным распределением частиц по размерам.

Ключевые слова: полимеризация с обратимой передачей цепи, дисперсионная полимеризация, самоорганизация, блок-сополимеры, термочувствительные полимеры

The regularities of dispersion radical polymerization of *n*-butylacrylate in water-alcohol medium under the action of polymer trithiocarbonates based on copolymers of acrylic acid and N-isopropylacrylamide have been investigated. The conditions for the formation of a block copolymer with controlled molecular weight and high yield have been found. The conditions of formation of stable suspensions of block copolymers with unimodal particle size distribution have been determined.

Keywords: RAFT-polymerization, dispersion polymerization, self-assembly, block, copolymers, thermosensitive polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-34-38

Введение

В последние годы гетерофазная полимеризация, вызывающая самоорганизацию образующихся в ходе синтеза блок-сополимеров (polymerization induced self-assembly), вызывает интерес многих научных групп благодаря возможности получения дисперсий блок-сополимерных частиц различных морфологий [1–3]. Такие дисперсии являются перспективными для применения в различных областях техники, медицины и биоинженерии, например, в качестве носителей для доставки лекарств, визуализирующих агентов и др. [4–7].

Подобные гетерофазные процессы могут быть реализованы разными методами радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [8, 9]. Одним из наиболее распространенных вариантов является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации [10]. В этом случае вначале в гомогенных условиях синтезируют полимерный ОПЦ-агент, полимерный прекурсор, содержащий дитиокарбонильный фрагмент, и затем используют его в гетерофазной полимеризации другого мономера. Существенно, что в условиях синтеза полимерный ОПЦ-агент должен быть растворим в реакционной среде, а гомополимер второго мономера – нет. Благодаря ОПЦ-механизму происходит образование блок-сополимера, когда к исходному прекуратору нарастает блок второго мономера, и с увеличением длины последнего растворимость блок-сополимера резко падает, что приводит к самосборке макромолекул блок-сополимера в частицы со структурой ядро-оболочка. Дальнейшая полимеризация и наращивание блока осуществляется внутри этих частиц. Таким образом, прекурсор выполняет две функции в полимеризации – обеспечивает ОПЦ-механизм и стабилизирует образующиеся полимерно-моно-

мерные частицы (ПМЧ) [11]. Для инициирования можно использовать традиционные радикальные инициаторы, включая низкотемпературные, что существенно при инкапсулировании чувствительных молекул, например, терапевтических ферментов, без нарушения их биологических свойств [12]. В последнее время начали применять фотоиницирование [13]. Это позволило, например, получить частицы блок-сополимера на основе этиленгликоля и 2-гидроксипропилметакрилата с различным набором морфологий от сферических до более сложных (червеобразных, везикул и др.) в водной среде при комнатной температуре. Такие частицы можно использовать в качестве матрицы для инкапсулирования в мягких условиях наночастиц кремнезема и бычьего сывороточного альбумина. Недавно было описано применение ультразвукового воздействия для инициирования гетерофазной полимеризации, которое эффективно даже при низкой температуре и обеспечивает высокую скорость полимеризации [14]. Например, в работе [2] этим методом получали термочувствительные наногели на основе полиэтиленгликольметилакрилата, N-изопропилакриламида (НИПАМ) и N,N'-метилденбис(акриламида).

Обычно в таких процессах используют гидрофильный прекурсор, обеспечивающий рост сольвофобного полимерного блока. В меньшей степени внимание уделено образованию блок-сополимеров с растущим стимулчувствительным блоком [15]. Среди огромного многообразия самоорганизующихся стимулчувствительных систем особое место занимают термочувствительные блок-сополимеры, содержащие в своей цепи как водорастворимые, так и не растворимые в воде блоки, способные изменять морфологию частиц за счет изменения растворимости в воде с увеличением температуры в процессе полимеризации. Температура фазовых переходов

в них будет зависеть не только от природы блоков, но и от длины термочувствительного блока. В литературе описано применение НИПАМ, N,N'-диметилакриламида (ДМАА), N-винилкапролактама и др. Наибольшее распространение получил НИПАМ, поскольку его нижняя критическая температура растворения (НКТР) 32°C близка к температуре тела человека [16–20]. В амфифильных блок-сополимерах с термочувствительным блоком НКТР может заметно меняться по сравнению с гомополимером, что связано в том числе и со стерическими причинами, что может привести и к увеличению НКТР [21, 22].

Известны термочувствительные блок-сополимеры разной архитектуры, синтезированные гетерофазной ОПЦ-полимеризацией. При этом к блокам термочувствительных полимеров обычно наращивают блок второго мономера. Так, в работе [23] описан синтез триблок-сополимеров ОПЦ-полимеризацией НИПАМ в водной среде в присутствии гидрофильного полимерного прекурсора – поли(N,N'-диметилакриламида). Наногели триблок-сополимеров со средним диаметром частиц от 100 до 160 нм на основе диэтиленгликольэтилакрилата, ДМАА и НИПАМ, синтезированные дисперсионной ОПЦ-полимеризацией, обсуждаются в работе [24]. Наличие двух термочувствительных блоков приводит к более эффективному гелеобразованию уже при комнатной температуре. Дисперсии звездобразных блок-сополимеров на основе НИПАМ и стирола, синтезированных дисперсионной ОПЦ-полимеризацией, приведены в работе [25]. Также дисперсионную полимеризацию использовали для получения частиц диблок-сополимера ПНИПАМ-блок-ПС и триблок-сополимера ПС-блок-ПНИПАМ-блок-ПС [26]. Было установлено, что в одинаковых условиях, т.е. при одинаковой длине блоков, НКТР триблок-сополимеров наблюдается при более низких температурах, чем у диблок-сополимеров. Реже синтез проводят, наращивая блок термочувствительного полимера [15]. Примером может служить полимеризация НИПАМ под действием полимерного прекурсора на основе ДМАА и акриловой кислоты (АК), которую проводили в водной среде при температуре выше НКТР ПНИПАМ. В этом случае по достижении критической длины цепи блока НИПАМ, при которой при данной температуре происходит потеря его растворимости, макромолекулы собираются в агрегаты, внутри которых продолжается рост блока НИПАМ [15]. Такие системы интересны тем, что позволяют изменять морфологию уже готовых частиц путем изменения температуры среды.

Ранее мы описывали синтез тройных блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-бутилакрилата (*n*-БА) с использованием метода ОПЦ в гомогенных условиях [27]. Была продемонстрирована возможность самоорганизации синтезированных блок-сополимеров в водных средах в мицеллы с ядром из ПБА и лиофилизирующей короной из звеньев АК и НИПАМ, но со склонностью к образованию межмицеллярных агрегатов. Кроме того, нами были показаны возможности синтеза частиц амфифильных блок-сополимеров в условиях гетерофазного синтеза на примере дисперсионной ОПЦ-полимеризации *n*-БА под действием полиакриловой кислоты с тритиокарбонатной группой внутри цепи [28, 29]. В этой связи вызывает интерес гетерофазная полимеризация, приводящая к образованию стимулчувствительных трехкомпонентных блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА, в ходе которой можно будет получить блок-сополимерные частицы, морфологией которых можно будет управлять как в ходе синтеза, так и воздействуя на уже готовые суспензии.

Блок-сополимеры, составляющие такие суспензии, сами могут быть использованы в качестве полимерных ОПЦ-агентов или служить матрицей для создания новых композиционных частиц, например, наполненных неорганическими наночастицами различной природы. Такие суспензии должны отвечать ряду требований, например, иметь унимодальное распределение частиц по размерам (РЧР), сохранять устойчивость на протяжении длительного периода времени, иметь определенную концентрацию, т.е. быть достаточно разбавленными, чтобы при введении неорганического наполнителя избежать значительного увеличения вязкости всей системы и последующих диффузионных затруднений. Придание будущей матрице новых физико-химических свойств, таких как термочувствительность, за счет введения звеньев НИПАМ в по-

лимерную цепь, позволит расширить области применения таких суспензий.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение дисперсионной полимеризации *n*-БА с обратимой передачей цепи под действием статистических сополимеров АК и НИПАМ, синтезированных в присутствии бифункционального ОПЦ-агента с тритиокарбонатной группой.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

АК, 99% и *n*-БА, 99% перед использованием перегоняли в вакууме. НИПАМ, 97%, и S,S'-дибензилтритиокарбонат (БТК), 98%, использовали без дополнительной очистки. 2,2-Азо-бис-изобутиронитрил (ДАК), 98%, перекристаллизовывали из метанола; метанол, 1,4-диоксан и N,N-диметилформамид (ДМФА) перед использованием перегоняли. В работе использовали бидистиллированную воду.

Синтез статистических сополимеров

N-изопропилакриламида и акриловой кислоты

Сополимеры N-изопропилакриламида и акриловой кислоты синтезировали ОПЦ-полимеризацией в растворе 1,4-диоксана в присутствии БТК. Для этого в стеклянной колбе объемом 50 мл растворяли необходимое количество АК, НИПАМ, ДАК (10^{-3} моль/л) и БТК (10^{-1} моль/л) в 1,4-диоксане (объемное соотношение мономеры:растворитель = 50:50). Далее реакционную смесь продували азотом, помещали в водяную баню при 80°C и оставляли при перемешивании на 24 ч. По окончании полимеризации сополимер лиофильно высушивали из 1,4-диоксана, растворяли в воде, диализовали против воды и лиофильно сушили.

Сополимеры C1 и C2 получали при мольном соотношении АК:НИПАМ = 75:25 и 50:50, соответственно. По данным ГПХ для C1: $M_n = 5300$, $M_w/M_n = 1,23$, для C2: $M_n = 4600$, $M_w/M_n = 1,22$. По данным 1H ЯМР состав сополимера отвечал составу мономерной смеси.

Дисперсионная ОПЦ-полимеризация *n*-бутилакрилата

Для синтеза триблок-сополимеров *n*-БА, НИПАМ и акриловой кислоты была выбрана дисперсионная полимеризация в водно-метанольной среде. Для приготовления дисперсионной среды навеску ДАК заданной концентрации (от $1,1 \times 10^{-3}$ до $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л) и сополимера (C1 или C2) ($1,1 \times 10^{-3}$ моль/л) растворяли в смеси метанола и воды (объемное соотношение метанол:вода = 80:20) и оставляли на ночь. Полученный раствор загружали в стеклянную трехгорлую колбу объемом 100 мл, продутую инертным газом (азотом) и помещенную в масляную баню, разогретую до 65°C. Далее проводили порционную загрузку *n*-БА (объемное соотношение *n*-БА:дисперсионная среда = 1:7,5), сначала загружали 15% мономера от общего объема, затем через 5 минут остальной объем *n*-БА. Продувку инертным газом осуществляли в течение 1 ч после загрузки мономера, полимеризацию проводили в течение 5 ч. По окончании полимеризации для очистки от непрореагировавших веществ полученную суспензию диализовали против воды.

Методы исследования

Конверсию мономера определяли гравиметрически. Для этого через заданные промежутки времени отбирали пробы объемом 1,5 мл, охлаждали и добавляли небольшое количество гидрохинона, сушили до постоянной массы при 45°C.

Средний диаметр частиц суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano-ZS фирмы Malvern (Великобритания), снабженного гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц 0,6–6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173°. Полученные дисперсии предварительно разбавляли водно-метанольной смесью (объемное отношение вода:метанол составляло 20:80) до слабой опалесценции. Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Определение молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров проводили методом ГПХ, предварительно метилируя карбоксильные группы диазометаном [30]. Измерения проводили на хроматографе GPC-120 фирмы PolymerLabs, оборудованном

двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$) и рефрактометром, при 50°C со скоростью потока 1 мл/мин. В качестве элюента использовали ДМФА, содержащий 0,1 мас.% LiBr. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата.

Измерения поверхностного натяжения на границе вода или органический растворитель/воздух осуществляли методом отрыва кольца дю Нуи. Испытания проводили на тензиометре серии K100MK2 фирмы KRUSS (Германия) при комнатной температуре.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при нагревании сополимеров, изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 фирмы Phoenix (Германия) в атмосфере осушенного инертного газа (азота) при скорости потока 100 мл/мин в интервале от -100 до +200°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Сополимеры характеризовали методом инфракрасной Фурье-спектроскопии на приборе Spectrum Two фирмы Perkin-Elmer (США) в режиме НПВО.

Для определения краевых углов смачивания водой готовили пленки полимеров. Для этого исходный прекурсор растворяли в метаноле (3% масс.), а в случае блок-сополимера использовали готовую водно-спиртовую суспензию (3% масс.) и наносили их на фторопластовую или стеклянную подложку, распределяли тонким ровным слоем с помощью стекла и сушили. Микрофотографии подложек делали с помощью видеокамеры с микроскопом Dino-Lite Digital Microscope AM-411T (США), закрепленной на штативе. Используя шприц с тонкой иглой, на подложку с исследуемым образцом наносили каплю воды. Делали снимки, с помощью программного обеспечения DinoCapture 2.0 обрабатывали изображение и определяли величину краевого угла смачивания.

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что для синтеза блок-сополимеров на основе *n*-БА с использованием сополимеров АК и НИПАМ с третиокарбонатной группой в качестве полимерных прекурсоров предпочтительнее использовать дисперсионную полимеризацию в водно-спиртовой среде. Для выбора оптимальных условий проведения полимеризации необходимо было изучить коллоидно-химические свойства прекурсоров.

Вначале методом ДРС был определен средний диаметр прекурсоров С1 и С2 в водно-метанольной среде (объемное отношение вода:метанол = 20:80) при разной концентрации сополимеров (рис. 1). Видно, что содержание НИПАМ в сополимере влияет на его поведение в растворе. Так, для сополимера С1 средний диаметр частиц последовательно растет с увеличением концентрации с $0,2 \times 10^{-3}$ до $3,0 \times 10^{-3}$ моль/л от 2,3 до 5,6 нм. Для сополимера С2 диаметр частиц выше и темп их роста меньше. Можно предположить, что макромолекулы сополимеров образуют ассоциаты при увеличении концентрации, причем для С2 макромолекулы даже при низких концентрациях находятся в форме ассоциатов. При повышении доли воды в дисперсионной среде от 20 до 50 об.%, средний диаметр частиц сополимеров уменьшается и при концентрации $1,1 \times 10^{-3}$ моль/л составляет 3,4 нм для С1 и 5,3 нм для С2.

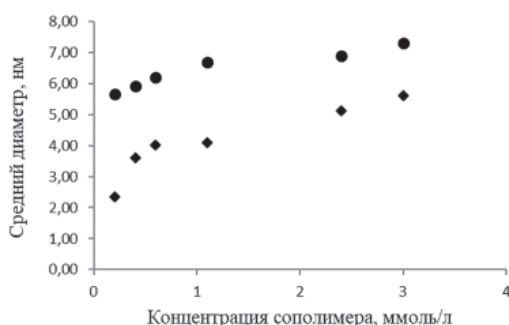


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц сополимеров С1 (1) и С2 (2) в водно-метанольной смеси (объемное соотношение вода:метанол = 20:80) от концентрации сополимера.

В исследуемом диапазоне концентраций сополимеров было определено поверхностное натяжение водно-метанольных растворов сополимеров С1 (26,5 мН/м) и С2 (27,2 мН/м), которое практи-

чески не отличается от поверхностного натяжения смеси растворителей (26,2 мН/м).

При выбранных концентрациях сополимера от $1,1 \times 10^{-3}$ до $3,3 \times 10^{-3}$ моль/л было исследовано влияние температуры на величину среднего диаметра частиц сополимеров. Для сополимеров С1 при повышении температуры средний диаметр частиц уменьшается, а для С2 это понижение незначительно (рис. 2). Таким образом, содержания НИПАМ в указанных сополимерах оказалось недостаточно для проявления термочувствительных свойств. Однако добавление блока гидрофобного мономера может способствовать, наоборот, понижению НКТР и появлению термочувствительности.

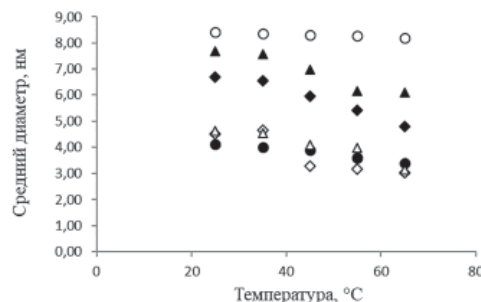


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра частиц сополимеров С1 (1, 3, 5) и С2 (2, 4, 6) в водно-метанольной смеси (объемное соотношение вода:метанол = 20:80) от температуры. Концентрация сополимера: $1,1 \times 10^{-3}$ (1, 2), $2,2 \times 10^{-3}$ (3, 4) и $3,3 \times 10^{-3}$ моль/л (5, 6).

На рис. 3 приведены кинетические кривые дисперсионной полимеризации *n*-БА, инициированной ДАК, под действием прекурсоров С1 и С2. Начальная кинетика полимеризации в этих системах близкая, а затем наблюдается практически полное ингибирование полимеризации в присутствии С2 (предельная конверсия мономера 15%), а в присутствии С1 уже через 4 ч достигается почти полная конверсия мономера (рис. 3).

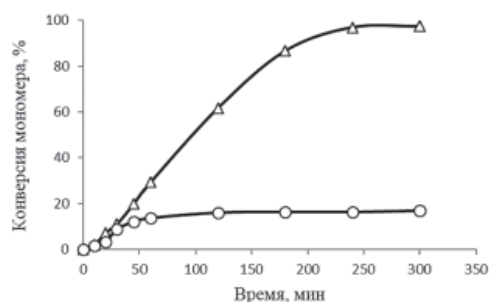


Рис. 3. Зависимость конверсии *n*-БА от времени в присутствии С1 (1) и С2 (2). [ДАК] = $2,7 \times 10^{-3}$ моль/л. Здесь и ниже: объемное соотношение вода:метанол = 20:80; объемное соотношение *n*-БА:среда = 1:7,5, [С1] = [С2] = $1,1 \times 10^{-3}$ моль/л. $T = 65^\circ\text{C}$.

Дальнейшие исследования проводили с участием С1, и было важным найти оптимальную концентрацию ДАК для обеспечения не только высокой скорости полимеризации, но и контроля ММР продуктов полимеризации. Как видно на рис. 4, с увеличением концентрации ДАК скорость полимеризации увеличивается. При этом при $[\text{ДАК}]/[\text{ОПЦ}] < 2$ полимеризация останавливается через 1 ч после начала, и предельная конверсия мономера не превышает 20%. Незначительное увеличение концентрации ДАК до $2,7 \times 10^{-3}$ моль/л приводит к резкому увеличению скорости процесса, а дальнейшее повышение концентрации ДАК практически не влияет на кинетику полимеризации.

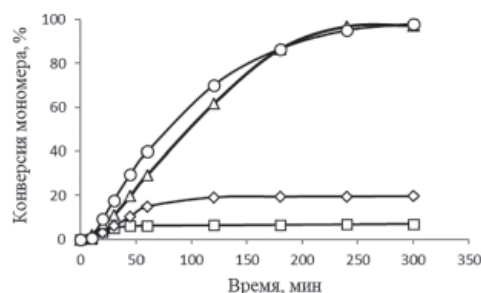


Рис. 4. Зависимость конверсии *n*-БА от времени при различной концентрации ДАК: $1,1 \times 10^{-3}$ (1), $2,2 \times 10^{-3}$ (2), $2,7 \times 10^{-3}$ (3) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (4).

Дисперсный состав был определен для систем, в которых достигалась высокая конверсия мономера (рис. 5). Видно, что вначале диаметр образующихся частиц увеличивается, а по достижении ~20–30% конверсии практически перестает изменяться и составляет 250–270 нм при $[DAK] = 2,7 \times 10^{-3}$ моль/л и 130–160 нм при $[DAK] = 5,4 \times 10^{-3}$ моль/л. РЧР дисперсий унимодальное, и после диализа против воды они сохраняют свою устойчивость, т.е. средний диаметр и РЧР практически не изменяются (рис. 6).

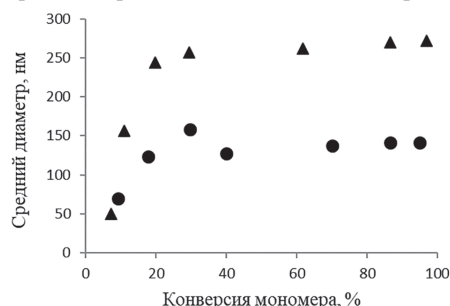


Рис. 5. Зависимость дисперсного состава от конверсии *n*-БА при различной концентрации ДАК: $2,7 \times 10^{-3}$ (1) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

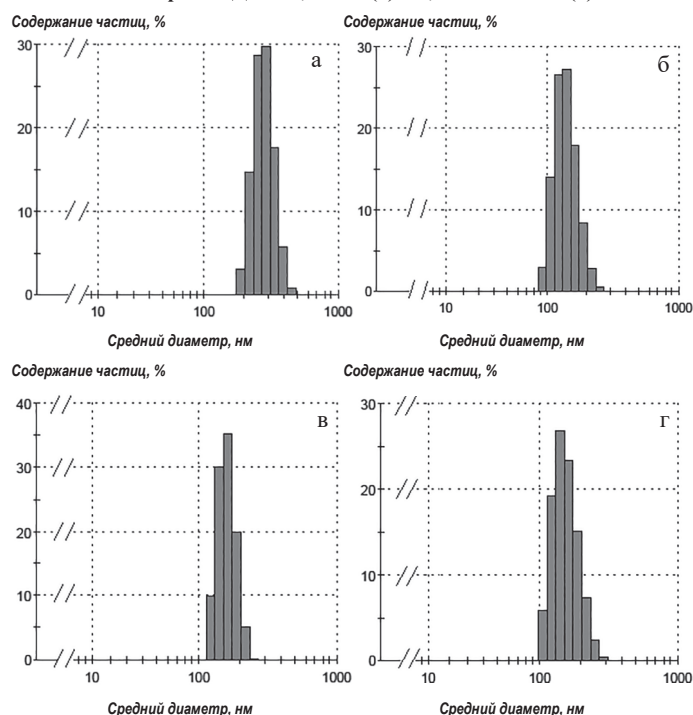


Рис. 6. Гистограммы РЧР продуктов полимеризации *n*-БА при различной концентрации ДАК до (а, б) и после (в, г) диализа. $[DAK] = 2,7 \times 10^{-3}$ (а, в), $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (б, г).

Доказать образование блок-сополимера в исследуемых системах можно двумя способами. Во-первых, изучением изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в ходе полимеризации. Во-вторых, изменением свойств продукта по сравнению с исходным прекурсором. ОПЦ-полимеризации *n*-БА в присутствии С1 была остановлена при конверсии 15%, полимер был выделен и растворен в ДМФА (1 мас.%), после чего была изучена поверхностная активность образовавшегося продукта. Поверхностное натяжение раствора полученного полимера при комнатной температуре составило 27,1 мН/м, при том, что поверхностное натяжение раствора сополимера С1 равно 31,6 мН/м, а чистого ДМФА — 36,2 мН/м. Таким образом, можно предполагать, что уже в начале процесса происходит образование амфифильного блок-сополимера, содержащего блок гидрофобного полибутилакрлата.

Это предположение согласуется с данными ГПХ (рис. 7). С ростом конверсии мономера кривые сдвигаются в область высоких ММ. При этом в системе практически на начальных конверсиях полностью расходует исходный прекурсор С1. Это подтверждает реализацию ОПЦ-механизма и образование блок-сополимера. Одновременно наблюдается искажение хроматограмм и их уширение, что связано с гетерофазным характером процесса.

Среднечисловая молекулярная масса линейно увеличивается с ростом конверсии мономера, что согласуется с ОПЦ-механизмом

(рис. 8а). Это также подтверждают достаточно низкие значения дисперсии полимеров: даже на предельных конверсиях полимеры характеризуются значением M_w/M_n , ниже 1,7 (рис. 8б).

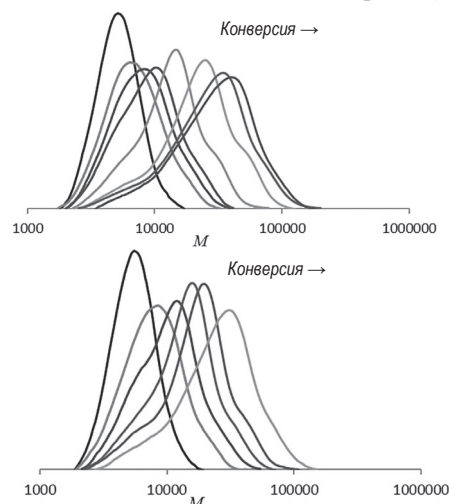


Рис. 7. Кривые ГПХ полимеров, образующихся при разной конверсии мономера при разной концентрации ДАК. $[DAK] = 2,7 \times 10^{-3}$ (а) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (б).

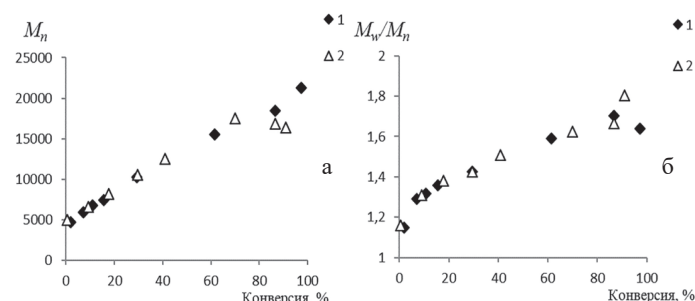


Рис. 8. Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n (а) и дисперсии полимера по молекулярной массе M_w/M_n (б) от конверсии мономера для полимеров, полученных при разной концентрации инициатора ДАК. $[DAK] = 2,7 \times 10^{-3}$ (1) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании блок-сополимера в исследуемых системах. Согласно механизму ОПЦ-процесса и с учетом использования прекурсора, содержащего внутри цепи тритиокарбонатную группу, схематичную структуру блок-сополимера можно представить следующим образом: П(АК-со-НИПАМ)-блок-ПБА-блок-П(АК-со-НИПАМ).

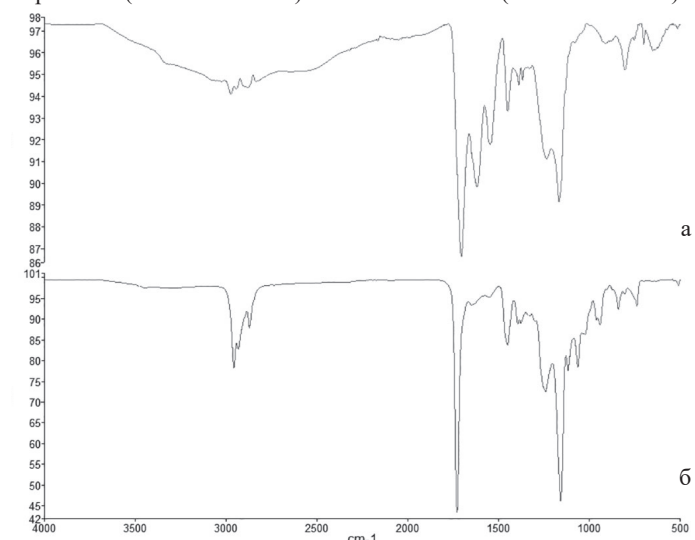


Рис. 9. ИК-спектры сополимера С1 (а) и блок-сополимера (б).

Наличие в продукте реакции блоков обоих компонентов подтверждено данными ДСК и ИК-спектроскопии (рис. 9). Согласно результатам ДСК, продукт реакции характеризуется двумя температурами стеклования $-44,0$ и $+144,2^\circ\text{C}$, которые отвечают блокам ПБА и сополимера АК и НИПАМ. Существенно, что эти значения не совпадают с температурами стеклования гомополимеров, что хорошо согласуется со взаимным влиянием блоков, ковалентно со-

единенных друг с другом. По данным ИК-фурье спектроскопии, в образце С1 наблюдаются полосы поглощения, отвечающие водородным связям: связанные группы –ОН (3300–2500 см⁻¹) и связанные группы –NHR (3330–3070 см⁻¹), а также полосы, соответствующие валентным колебаниям связи С=О (1706 см⁻¹) и деформационным колебаниям связи N–H (1620–1547 см⁻¹). В продукте блок-сополимеризации за счет нарастания блока ПБА существенно увеличилась интенсивность характеристической полосы поглощения, соответствующей колебаниям связи С=О, по отношению к колебаниям амидной группы.

Из полученной дисперсии блок-сополимера были сформированы пленки на разных подложках и определены краевые углы смачивания. На гидрофильной стеклянной подложке краевой угол смачивания пленки гидрофильного сополимера С1 низкий и составляет 19°. Появление в структуре полимера гидрофобного ПБА блока приводит к гидрофобизации поверхности и существенному увеличению краевого угла смачивания – до 38°. На гидрофобной фторопластовой подложке краевой угол смачивания выше, и в этом случае его величина для амфифильного блок-сополимера существенно выше, чем для гидрофильного прекурсора: 69° и 44°, соответственно.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе была продемонстрирована возможность контролируемого синтеза блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА дисперсионной полимеризацией по механизму ОПЦ. Сочетанием различных физико-химических методов было доказано образование блок-сополимера с контролируемой ММ.

Полученные дисперсии блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА открывают перспективы их дальнейшего использования в качестве затравочных частиц или в качестве матрицы для иммобилизации неорганических наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (внутренний номер МК-3358.2019.3, соглашение № 075-15-2019-690).

Литература

- Canning, S.L. A Critical Appraisal of RAFT-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly / S.L. Canning, G.N. Smith, S.P. Armes // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – P. 1985–2001.
- Pioje, S. Sono-RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly in Aqueous Dispersion: Synthesis of LCST-type Thermosensitive Nanogels / S. Pioje, T.N. Tran, T.G. McKenzie, S. Pascual, M. Ashokkumar, L. Fontaine, G. Qiao // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51, № 21. – P. 8862–8869.
- Charleux, B. Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step / B. Charleux, G. Delaitte, J. Rieger, F. D'Agosto // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45, № 17. – P. 6753–6765.
- Karagoz, B. Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) – control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications / B. Karagoz, L. Esser, H.T. Duong, J.S. Basuki, C. Boyer, T.P. Davis // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – P. 350–355.
- Hinde, E. Pair correlation microscopy reveals the role of nano-particle shape in intracellular transport and site of drug release / Hinde, E. Hinde, K. Thammasiraphop, H.T.T. Duong, J. Yeow, B. Karagoz, C. Boyer, J.J. Gooding, K. Gaus // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 12. – P. 81–89.
- Huang, J. Salicylaldehyde functionalized block copolymer nano-objects: one-pot synthesis via polymerization-induced self-assembly and their simultaneous crosslinking and fluorescence modification / H. Zhu, H. Liang, J. Lu // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – P. 4761–4770.
- Schmaljohann, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery / D. Schmaljohann // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2006. – Vol. 58. – P. 1655–1670.
- Moad, G. Living radical polymerization by the RAFT process / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Australian Journal of Chemistry*. – 2005. – Vol. 58, № 6. – P. 379–410.
- Moad, G. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 5. – P. 1079–1131.
- Chernikova, E.V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice / E.V. Chernikova, E.V. Sivtsov // *Polymer Science, Series B*. – 2017. – Vol. 59, № 2. – P. 117–146.
- Zetterlund, P.B. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems: An Update / P.B. Zetterlund, S.C. Thickett, S. Perrier, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 18. – P. 9745–9801.
- Blackman, L.D. Confinement of Therapeutic Enzymes in Selectively Permeable Polymer Vesicles by Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) Reduces Antibody Binding and Proteolytic Susceptibility / L.D. Blackman, S. Varlas, M.C. Armo, Z.H. Houston, N.L. Fletcher, K.J. Thurecht, M. Hasan, M.I. Gibson, R.K. O'Reilly // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – Vol. 4. – P. 718–723.
- Tan, J. Photo-PISA: Shedding Light on Polymerization-Induced Self-Assembly / J. Tan, H. Sun, M. Yu, B.S. Sumerlin, L. Zhang // *ACS Macro Lett.* – 2015. – Vol. 4. – P. 1249–1253.
- McKenzie, T.G. Sono-RAFT Polymerization in Aqueous Medium / T.G. McKenzie, E. Colombo, Q. Fu, M. Ashokkumar, G.G. Qiao // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – P. 12302–12306.
- Figg C.A. Polymerization-induced thermal self-assembly (PITSA) / C.A. Figg, A. Simula, K.A. Gebre, B.S. Tucker, D.M. Haddleton, B.S. Sumerlin // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. 6. – P. 1230–1236.
- Halperin, A. Poly(N-isopropylacrylamide) Phase Diagrams: Fifty Years of Research / A. Halperin, M. Kröger, F.M. Winnik // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 15342–15367.
- Xia, Y. Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization / Y. Xia, X. Yin, N.A.D. Burke, H.D.H. Stöver // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 5937–5943.
- Satokawa, Y. Hydration and dynamic behavior of a cyclic poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution: effects of the polymer chain topology / Y. Satokawa, T. Shikata, F. Tanaka, X.P. Qiu, F. M. Winnik // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – P. 1400–1403.
- Wei, H. Self-assembled thermoresponsive micelles of poly(N-isopropylacrylamide-*b*-methyl methacrylate) / H. Wei, X. Zheng, Y. Zhou et al // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2028–2034.
- Zhang, W.Q. Thermoresponsive micellization of poly(ethylene glycol)-*b*-poly(N-isopropylacrylamide) in water / W.Q. Zhang, L.Q. Shi, K. Wu et al // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 5743–5747.
- Herfurth, C. Thermoresponsive (star) block copolymers from one-pot sequential RAFT polymerizations and their self-assembly in aqueous solution / C. Herfurth, A. Laschewsky, L. Noirez, B. von Lospichl, M. Gradziński // *Polymer*. – 2016. – Vol. – P. 107. – P. 422–433.
- Zhou, X.C. Thermoresponsive triblock copolymer aggregates investigated by laser light scattering / X.C. Zhou, X.D. Ye, G.Z. Zhang // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – Vol. – 111. – P. 5111–5115.
- Wang, X. Aqueous RAFT Polymerization of N-Isopropylacrylamide-Mediated with Hydrophilic Macro-RAFT Agent: Homogeneous or Heterogeneous Polymerization? / X. Wang, S. Li, Y. Su, F. Huo, W. Zhang // *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – P. 2188–2198.
- Li, Y. Formation of Multidomain Hydrogels via Thermally Induced Assembly of PISA-Generated Triblock Terpolymer Nanogels / Y. Li, Z. Ye, L. Shen, Y. Xu, A. Zhu, P. Wu, Z. An // *Macromolecules*. – Vol. 49, № 8. – P. 3038–3048.
- Cao, M. Synthesis of star thermoresponsive amphiphilic block copolymer nano-assemblies and the effect of topology on their thermoresponse / M. Cao, H. Nie, Y. Hou, G. Han, W. Zhang // *Polym. Chem.*, – 2019. – Vol. 10. – P. 403–411.
- Wang, W. In Situ Synthesis of Thermoresponsive Polystyrene-*b*-poly(N-isopropylacrylamide)-*b*-polystyrene Nanospheres and Comparative Study of the Looped and Linear Poly(N-isopropylacrylamide)s / W. Wang, C. Gao, Y. Qu, Z. Song, W. Zhang // *Macromolecules*. – 2016. Vol. 49, № 7.
- Черникова, Е.В. Тройные сополимеры акриловой кислоты, N-изопропилакриламида и бутилакрилата: синтез и агрегативное поведение в разбавленных растворах / Е.В. Черникова, А.В. Плуталова, К.О. Минеева, Д.В. Вишневецкий, Е.А. Лысенко, Н.С. Серхачева, Н.И. Прокопов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 402–412.
- Черникова, Е.В. Гомо- и гетерофазная полимеризация бутилакрилата под действием полиакриловой кислоты в качестве агента обратной передачи цепи / Е.В. Черникова, А.В. Плуталова, К.О. Минеева, И.Р. Насимова, Е.Ю. Кожунова, А.В. Большакова, А.В. Толкачев, Н.С. Серхачева, С.Д. Зайцев, Н.И. Прокопов, А.Б. Зеин // *Высокомол. соед. Серия Б*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 402–412.
- Черникова, Е.В. Безэмульгаторная полимеризация *n*-бутилакрилата с участием триакокарбонатов на основе олигомерной акриловой кислоты / Е.В. Черникова, Н.С. Серхачева, О.И. Смирнов, Н.И. Прокопов, А.В. Плуталова, Е.А. Лысенко, Е.Ю. Кожунова // *Высокомол. соед. Серия Б*. – 2016. – Т. 58, № 6. – С. 1–12.
- Giordanengo, R. Analytical strategy for the molecular weight determination of random copolymers of poly(methyl methacrylate) and poly(methacrylic acid) / R. Giordanengo, S. Viel, M. Hidalgo, B. Alard-Breton, A. Thévand, L. Charles // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. – 2010. – Vol. 21. – №. 6. – P. 1075–1085.

Влияние наполнителя на свойства композиций на основе эпоксидного олигомера

Influence of filler on the properties of compositions based on epoxy oligomer

А.Ю. МУСАЕВА

A.YU. MUSAEVA

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku

adelya_musayeva@mail.ru

В статье изучены свойства композиций на основе эпоксидного олигомера (ЭДО) и древесной золы (ДЗ). В результате проведённых исследований доказано, что с добавлением ДЗ ударная вязкость композиций увеличивается в два раза, плотность увеличивается до 40%, твердость композита постепенно увеличивается с увеличением количества ДЗ. Получено равномерное распределение частиц ДЗ в матрице.

Ключевые слова: древесная зола, наполнитель, композит, матрица, эпоксидная смола

The properties of composites based on epoxy oligomer (EDO) and woody ash (WA) have been explored. As a result of the studies, it was proved that WA addition doubles the impact viscosity of composition, increases the density up to 40%, the hardness of the composite gradually increases with an increase of WA content. A uniform distribution of WA particles in the matrix is obtained.

Keywords: woody ash, filler, composite, matrix, epoxy resin

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-39-40

В последние годы проблемы экологии и глобального потепления обуславливают значительный интерес к использованию натуральных материалов для производства экологически чистых продуктов и для сокращения антропогенных выбросов углекислого газа всеми возможными способами. В связи с этим использование натуральной целлюлозы является очень актуальным. Композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух или более компонентов. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. В то же время каждый компонент также имеет свою индивидуальность. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, можно получать широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Композиционный материал обладает уникальным сочетанием свойств компонентов, таких как жесткость, твердость, вес, долговечность. Прочность таких материалов зависит от целого ряда физико-химических и технологических факторов, часто тесно связанных друг с другом. Ключевую роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет адгезионная прочность соединения «наполнитель-матрица». От нее в значительной степени зависят прочностные характеристики полимерного композиционного материала, и поэтому поверхность раздела «наполнитель-связующее» совершенно оправданно следует рассматривать как третий компонент полимерного композита [1–3].

В результате адгезии в тех местах полимерной композиции, где находится наполнитель, образуются своего рода узлы, скрепляющие цепи друг с другом и увеличивающие участие валентных сил в процессе разрыва образца. В общем случае возрастание прочности наблюдается только тогда, когда работа адгезии превышает работу когезии. Важную роль играет ограничение подвижности цепей макромолекул и возникновение упорядоченных структур с повышенной когезией под влиянием поверхности твердого наполнителя. Небольшая толщина прослойки полимера между частицами наполнителя затрудняет возникновение крупнокристаллических структур, ослабляющих материал, и уменьшает вероятность появления дефектов структуры. Во время смешения каждая частица

наполнителя покрывается пленкой полимера, в которой макромолекулы ориентированы таким образом, что их полярные группы обращены к полярным группам наполнителя [4, 5].

Древесная зола была приготовлена из примерно 1000 г древесной щепы (твердая древесина). Древесные щепы были пиролизированы путем нагревания до 400°C в закрытом контейнере. При прекращении удаления летучей жидкости крышка контейнера была убрана, и оставшийся уголь горел при 350°C в течение 5–8 часов. Длительное горение при этой низкой температуре обеспечивало полное сжигание древесных щепок и предотвращало сжигание некоторых важных элементов в древесной золе (рис. 1).



Рис. 1. Процесс от древесины до ДЗ.

Образцы сначала тонко измельчали, а затем просеивали.

Для композиции используются следующие материалы: эпоксидный олигомер, растительное масло, зола, полиэтиленполиамин и ацетон. Химический состав ДЗ приведен в таблице 1.

В исследовании были использованы частицы ДЗ размером 30 мкм и 60 мкм. Плотность и размер частиц наполнителя оказывают значительное влияние на прочность полимерных композитов. Увеличение размера частиц наполнителя приводит к уменьшению их поверхностной энергии и, соответственно, энергии когезии, что снижает прочность композита. С увеличением плотности наполнителя сопротивление увеличивается, с уменьшением – уменьшается. Чрезмерно высокая дисперсия наполнителя тоже нежелательна, поскольку его агрессивная тенденция в сухих условиях возрастает.

В зависимости от конкретного назначения композиций, в которых он будет эксплуатироваться, проводят выбор того или иного типа отвердителя. При выборе отвердителя необходимо учитывать как свойства самого отвердителя, так и свойства получаемых эпоксидных олигомеров. Различные отвердители могут вступать в химическое взаимодействие с эпоксидным олигомером с образованием трехмерной сетчатой структуры без нагревания или при нагревании, то есть быть отвердителями «холодного» или «горячего» отверждения соответственно.

Таблица 1. Химический состав ДЗ и содержание элементов (масс. %).

CaO	K ₂ O	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Y ₂ O ₃	BaO	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Re ₂ O ₇
77,50	8,9	7,22	1,11	0,30	0,1	1,25	0,08	1,23	1,01	0,05	0,07	0,32

Разработанные нами композиции отверждались полиэтиленполиамином (ПЭПА). Проводили холодное и горячее отверждение композиций.

Полученные композиции отверждали при комнатных температурах и при 80–160°C. Степень отверждения определяли методом экстракции остаточных низкомолекулярных соединений из олигомера ацетоном в аппарате Сокслета. Оптимальная температура отверждения образцов 120°C, продолжительность – 60 мин.

Приготовление композиций. ДЗ обрабатывали, после этого различные количества готовой ДЗ (0,0–40 масс.%) равномерно смешивали с эпоксидной смолой. Затем полученную массу смешивали с ПЭПА, который служил отверждающим агентом. Готовую смесь выливали в форму для естественного отверждения в течение 24 часов, а затем переносили в вакуумную электрическую духовку и выдерживали в течение часа при температуре 60°C для достижения равномерного отверждения образцов (рис. 2).

Следуя этой процедуре, все образцы полимерной композиции были подготовлены и дополнительно обработаны для различных экспериментальных анализов.

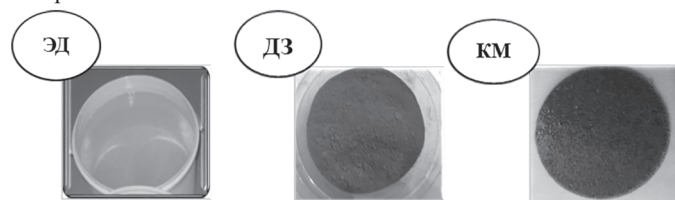


Рис. 2. КМ на основе ЭД и ДЗ.

Изучены свойства полученных композиций. Образцы II и III, заполненные наполнителями с размером частиц 30 мкм, обладают высокими упругими свойствами при комнатной температуре.

Изменение характеристик растяжения, сжатия, ударпрочности и твердости полимерных матричных композитов представлено в таблице 2.

Таблица 2. Основные свойства композиций.

Образцы	Прочность при сжатии, МПа	Ударная вязкость, Н	Ударопрочность по У-1, кг/см	Эластичность по ШГ-1, мм
I	57,7	0,99	30	5
II	84,9	0,92	50	1
III	87,2	0,78	50	1
IV	95,2	0,55	40	1
V	104,2	0,54	40	5

Выводы

С добавлением в композиции на основе эпоксидной смолы ДЗ увеличивается эластичность, прочность при сжатии, прочность при ударе. Это увеличение связано с наличием сильной межфазной энергии между ДЗ и эпоксидной смолой. По мере увеличения количества наполнителя плотность увеличивается, а ударная вязкость и эластичность уменьшаются.

Литература

1. Баженов С.Л. / Механика и технология композиционных материалов/ ИД Интеллект, – 2014, – 325 с.
2. Михайлин Ю.А. / Специальные полимерные композиционные материалы// – 2009 г. – 660 с.
3. Кербер В.К., Бурлов М.Л., Крыжановский В.В. / Производство изделий из полимерных материалов //– 2008, – 464 с.
4. Михайлин Ю.А. /Конструкционные полимерные композиционные материалы// – 2008 – 822 с.
5. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А./ Полимерные композиционные материалы. / Прочность и технология // ИД Интеллект, – 2010 – 352 с.

Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы

Features of structure and properties of hemp cellulose nitrates

A.B. КОСТОЧКО, З.Т. ВАЛИШИНА, Р.Я. ДЕБЕРДЕЕВ

A.V. KOSTOCHKO, Z.T. VALISHINA, R.YA. DEBERDEEV

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Federal State Budget Educational Institution of higher education "Kazan National Research Technological University"

zimval1@yandex.ru

Проведены комплексные исследования структурных, молекулярных и физико-химических свойств нитратов целлюлозы из пенькового волокна с применением современных методов исследования: метода капиллярной вискозиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного метода, гель-проникающей хроматографии. Результаты исследования выявили особенности влияния меж- и внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах целлюлозы из различного вида волокна, степени кристалличности исходного материала, а также степени полидисперсности на формирование качественных характеристик нитратов пеньковой целлюлозы.

Ключевые слова: пеньковое волокно, целлюлоза, вязкость, нитрат целлюлозы, ИК-спектры, молекулярно-массовое распределение

Comprehensive studies of the structural, molecular and physico-chemical properties of cellulose nitrates from hemp fiber were carried out using modern research methods: capillary viscometry, IR Fourier spectroscopy, X-ray diffraction, gel permeation chromatography. The results of the study revealed features of the influence of inter- and intramolecular interactions in cellulose macromolecules from various types of fiber, the degree of crystallinity of the initial material, and the degree of polydispersity on the formation of qualitative characteristics of hemp cellulose nitrates.

Keywords: hemp fiber, cellulose, viscosity, cellulose nitrate, IR spectra, molecular weight distribution

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-41-44

Введение

Наравне со льном в качестве сырья для химической переработки в настоящее время рассматривается и конопля как легко возобновляемый источник целлюлозы [1–4]. Растущая потребность зарубежных фирм в пеньковом волокне обусловлена как его природными свойствами (повышенное сопротивление ультрафиолетовому и микробиологическому излучению и другим погодным воздействиям), так и масштабностью его применения. Конопля может дать около 6 тонн в год целлюлозы различного вида с одного гектара земли, в частности, непригодной для ведения сельского хозяйства. Это многократно (до 10 раз) превышает аналогичный показатель для льна [5]. В настоящее время рассматривается увеличение посевных площадей технической конопли и в субъектах Российской Федерации.

На практике качественные характеристики целлюлоз, полученных из альтернативных видов лубяного [1–3] и травяного сырья [6], не соответствуют высоким требованиям к исходному сырью, пригодному для химической переработки. В связи с этим продолжают поиски альтернативных источников целлюлозы и нетрадиционных технологий, обеспечивающих получение целлюлозы с заданными физико-химическими и структурными свойствами.

При топохимическом протекании процесса этерификации взаимодействие отдельных макромолекул или областей волокна осуществляется с различной скоростью в зависимости от надмолекулярной структуры волокна. При этом увеличивается неоднородность нитратов целлюлозы (НЦ), особенно при промежуточных степенях замещения (содержание азота 11,9–12,4%) [1, 4].

В свою очередь, учет диффузионной составляющей процесса нитрации весьма сложен в силу того, что диффузионные характеристики целлюлозных материалов, зависящие от природы и технологий выделения целлюлозы, варьируются в широких пределах. Наличие структурно-химической и молекулярной неоднородности НЦ зависит от реакционной способности отдельных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, от нитрующей активности

реакционных смесей и от условий реакции: температуры, модуля, продолжительности процесса [7–8].

Однако экспериментальные исследования равновесного характера процесса нитрации целлюлозы с помощью изменения соотношения азотная кислота – вода в нитрующих реакционных смесях затруднены по причине гетерогенного характера процесса, препятствующего достижению равновесного состояния содержания нитратных групп и состава нитрующей смеси. Различия состава нитрующей смеси внутри капилляров и во внешней среде реакционного объема весьма затрудняет и кинетические измерения [4, 7].

Наличие побочных процессов окисления, гидролиза, сульфирования, снижающих выход и качество НЦ, вызывающих необходимость проведения специальных технологических операций длительной стабилизации НЦ на основе высоковязких марок ХЦ, существенно увеличивают затраты на производство.

Различные области применения НЦ определяются их специфическими свойствами.

Зарубежные фирмы широко используют в специальной технике и в производстве гражданской продукции низковязкие марки целлюлозы, а также низковязкие нитраты целлюлозы в соответствии со стандартом Японии JISK 6703-75 «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы», ТУ TGL 8597/02-78 ГДР «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы» [9]. Отечественные аналоги этого вида целлюлозы и нитратов целлюлозы пока отсутствуют.

В соответствии с вышесказанным, целью работы является комплексное исследование структуры и свойств нитратов целлюлозы с различной степенью замещения на основе облагороженной низковязкой пеньковой целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для нитрования использовали целлюлозу, полученную с применением метода низкотемпературной каталитической делигнификации из пенькового волокна с содержанием лигнина 11,3%, выращенного на полях Новосибирской

области (образец № 1/17). Целлюлоза (образец № 2/М) получена из исходного волокна, подвергнутого обработке методом электрофизического воздействия в ФГУП «Московский радиотехнический институт РАН». Содержание лигнина при этом снизилось с 11,3% до 5%. Особенности выделения целлюлозы аналогичны описанию, представленному в более ранней работе [10].

Объектами исследования служили НЦ, характеристики которых представлены в таблице 2 в сравнении с известными данными разных авторов.

Все изученные образцы НЦ получены в лабораторных условиях путем нитрования пеньковой целлюлозы (табл. 1) в серно-азотной реакционной смеси при 35–40°C, модуль 1:50. Перед нитрованием целлюлозы были высушены в вакуумном сушильном шкафу при 85°C до остаточной влажности 3–4%. По окончании нитрования полученные образцы НЦ были стабилизированы.

ИК-спектры образцов целлюлозы и НЦ снимали в диапазоне частот 3600–500 см⁻¹ на инфракрасных исследовательских моделях NicoletIS 10 и NicoletIS5 (Германия) путем тщательного перемешивания измельченного образца с порошком KBr в соотношении 1:150.

Анализ ММР НЦ проводится на жидкостном хроматографе «Стайер» (хроматографическая колонка – Phenogel с размерами 300×7,8 мм, диапазон молекулярных масс 10000–1000000, размер пор – 105 Å). Колонка калибруется по полистирольным монодисперсным стандартам (производства Polymer Standards Service, США). В качестве подвижной фазы используется ТГФ марки х.ч.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов НЦ измеряли на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,56±0,02 мм.

Для исследования надмолекулярной структуры целлюлозных материалов и самого волокна применяли рентгеновский дифрак-

тометр Rigaku Ultima IV с тэта-тэта гониометром Rigaku Ultima IV. Режим работы рентгеновской трубки: 40 kV и 30 mA. Дифрактограммы снимались в пошаговом режиме, интервал съемки 3–50° 2 θ . Результаты измерений в цифровой форме обрабатывались в программе ORIGIN8. Образцы целлюлозы в виде таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм готовили прессованием при $P = 8,4 \cdot 10^5$ Па. Степень кристалличности определена по отношению интенсивности рефлекса при углах 22° и 19° методом Сегала [9].

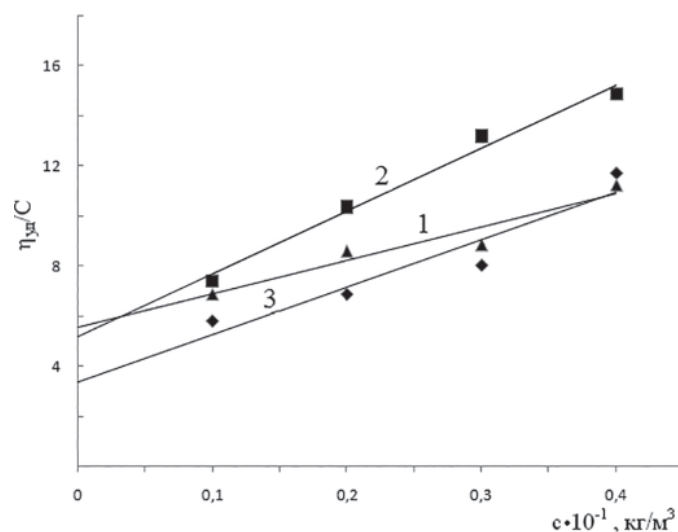


Рис. 1. Вискозиметрические измерения ацетоновых растворов НЦ, полученных из пеньковой целлюлозы (образец № 1/17) в процессе нитрования: 1 – через 10 мин; 2 – через 20 мин; 3 – через 45 мин.

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики исследованных образцов пеньковой и хлопковой целлюлозы.

Образец целлюлозы № п/п (шифр)	Массовая доля альфа-целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Средняя степень полимеризации	Рентгенструктурный анализ		Динамическая вязкость, ·10 ⁻³ , Па·с
				Степень кристалличности, %	Размеры кристаллитов по нормали к пл (002), Å	
Пеньковая Образец № 1/17	92,2	0,05	440	90	49,1	7–8
Пеньковая Образец № 2/М	96,4	0,1	550	90	49,6	8–10
Пеньковая Образец 2-К Стандарт LECF	95,7	0,55	850	86	63,0	–
Пеньковая Образец № 4-ТМХА [12]	91,9	0,4	–	82,4	–	16,7
Пеньковая [1]	92,4	0,6	–	69,7	54,0	13,4
Хлопковая п.13р/14	98,9	–	–	88,8	59,6	35
Целлюлоза Гидролизованная хлопковая [10]	98,6	–	440	87	–	8–10

Таблица 2. Физико-химические характеристики изученных образцов нитратов целлюлозы из пеньковой и хлопковой целлюлозы.

Образец целлюлозы № п/п (шифр)	Образец НЦ (шифр)	Содержание азота, %	Экспериментальный выход, %	Вязкость, ·10 ⁻³ , Па·с	$[\eta] \cdot 10^3$ м ³ /кг	Растворимость сп/эф %
Пеньковая Образец №1/17 (3-05-17)	Образец НЦ № Н1/17	13,3	–	40,0	3,15	–
	Образец НЦ № Н2/17 (Н3-05/15)	12,1	–	–	1,63	99,3
Пеньковая Образец № 2/М (б/н)	Образец НЦ № Н2/М	13,4	173	43	4,26	–
	Образец НЦ № Н3/М	12,4	–	36	3,46	–
Пеньковая Образец 2-К Стандарт LECF	Образец НЦ № Н2-К	13,3	174	32,8	–	13,1
	Образец НЦ № 12-2КН	12,4	168,6	–	3,2	–
Пеньковая Образец № 4 ТМХА [12]	Образец НЦ № Н 4	12,4	160	36	–	98,5
Пеньковая [1]	Образец НЦ	11,95	164	15,0	–	98,6
Хлопковая п.13р/14	Образец НЦ № 1	13,4	175	76,0	7,59	–
	Образец НЦ № 2	12,2	–	–	–	99,6
Хлопковая гидролизованная [10]	Образец НЦ	11,95	–	10,8	2,2	99,7

Анализ целлюлозы проводили по стандартным методикам, степень полимеризации определяли по вязкости растворов в кадоксене на вискозиметре типа ВПЖ-3 с диаметром капилляра 1,2 мм [4].

Массовую долю азота в образцах НЦ, динамическую вязкость, растворимость определяли по стандартным методикам. Выход НЦ рассчитывали по формуле: $W = (m_{\text{пр}} \times 100) / m_{\text{исх}}$, где $m_{\text{пр}}$ – масса полученного образца НЦ данной степенью замещения, г; $m_{\text{исх}}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

Термическую стабильность изученных образцов НЦ анализировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Setaram (ДСК-111) в интервале температур (303–463) К.

Обсуждение результатов

Для установления влияния структурных характеристик исходной целлюлозы на свойства её нитратов и оценки изменения структурных характеристик в зависимости от природы целлюлозы, чистоты, вязкостных параметров рассмотрены самые различные образцы целлюлозы из конопли (табл. 1). Из анализа данных, приведенных в таблице 1, следует, что по физико-химическим и структурным свойствам наиболее качественной является как хлопковая высоковязкая целлюлоза марки 35, так и пеньковая целлюлоза низковязкая (образец № 2/М). Эти образцы целлюлоз характеризуются относительно высокими значениями показателя α -целлюлозы (98,9–96,4%), динамической вязкости от 35 до 10 мПа·с, чистотой (содержание лигнина – 0,05–0,1%) и почти идентичными параметрами структуры и размерами кристаллитов.

Согласно литературным данным [11], в структуре целлюлозы I возможна реализация трех типов водородных связей (две внутримолекулярные – $\text{O}_2\text{--H}\dots\text{O}_6$, $\text{O}_3\text{--H}\dots\text{O}_5$ и одна межмолекулярная – $\text{O}_6\text{--H}\dots\text{O}_3$), которым соответствуют полосы поглощения при 3430, 3350, 3275 cm^{-1} соответственно. Из ранее полученных данных [10] следует, что в исследуемых образцах целлюлоз из пенькового волокна (образец №1/17 и образец 2/М) максимум поглощения данной широкой полосы смещается в область более высоких значений по сравнению со значением для ХЦ: 3419 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} и 3412 cm^{-1} соответственно, что свидетельствует об ослаблении водородных связей в пеньковой целлюлозе по сравнению с хлопковой целлюлозой. Положение максимумов валентных колебаний метиленовых групп у образцов пеньковых целлюлоз в сравнении с ХЦ на 1–3 cm^{-1} смещено в область асимметричных валентных колебаний: 2903 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} соответственно. Наблюдаются лишь незначительные различия колебаний пиранозного кольца (области 898 cm^{-1} для волокнистой хлопковой целлюлозы и 901 cm^{-1} для пеньковой целлюлозы (образец № 2/М)).

По полученным структурным свойствам пеньковая целлюлоза приближается к волокнистой хлопковой целлюлозе. Расчетные значения индексов асимметричности полос поглощения ОН-групп исследуемых образцов целлюлоз: $a/b = 0,59$ (образец № 1/17) и $a/b = 0,58$ (образец № 2/М) свидетельствуют о наличии плотной сетки прочных водородных связей [10]. Указанные особенности могут влиять на реакционную способность по отношению к реакции этерификации целлюлоз.

Индекс асимметричности оценивают по отношению левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисную линию [10].

Тонкая молекулярная структура изученных пеньковых целлюлоз по данным ИК-Фурье-спектроскопии практически идентична хлопковой целлюлозе [10].

Самыми оптимальными физико-химическими и структурными параметрами характеризуется пеньковая целлюлоза из катонизированного волокна. Полученные НЦ с различным содержанием азота на основе пеньковой целлюлозы (образец № 2/М) отличаются более однородными и стабильными свойствами независимо от состава РКС (табл. 2 и табл. 3).

Пеньковая целлюлоза (образец К-2) с содержанием лигнина 0,55%, несмотря на относительно высокие значения СП и альфа-целлюлозы, не вполне пригодна для получения качественных нитратов. Об этом свидетельствуют также структурные данные. Положение максимума полосы ν_{OH} смещено в область более низких частот (3406 cm^{-1} и 3418 cm^{-1} соответственно) в ИК-спектре пеньковой целлюлозы в форме волокна (образец № 1/17) по сравнению

с разволокненной листовой пеньковой целлюлозой зарубежного стандарта (образец К-2), что свидетельствует о выраженности внутримолекулярных связей типа $\text{O}_3\text{--H}\dots\text{O}_5$, большей упорядоченности структуры пеньковой целлюлозы (образец №1/17), что подтверждается также рентгеноструктурным методом (табл. 1). Изменения в структуре пеньковой целлюлозы (2-К) в сравнении с пеньковой целлюлозой (образец 1/17) и ХЦ наблюдаются также в области валентных колебаний связей в группах CH_2 (2904 cm^{-1} ; 2902 cm^{-1} и 2900 cm^{-1} соответственно), симметричных деформационных колебаний групп CH_2 и CH (1423 cm^{-1} ; 1430 cm^{-1}). У пеньковой целлюлозы (2-К) по сравнению с хлопковой и пеньковой (образец №1/17) максимум поглощения полосы при $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$, отвечающий за $\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2)$, смещен в область более высоких значений (1384 cm^{-1}).

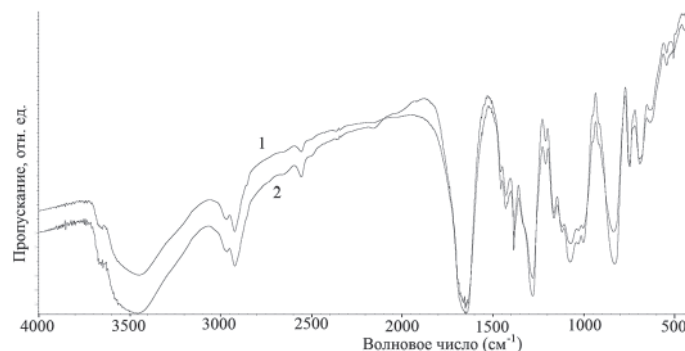


Рис. 2. ИК спектры исследуемых образцов НЦ ($N = 12,4\%$): 1 – образец № НЗ/М; 2 – образец № 12-2КН.

В зависимости от природы исходной целлюлозы, способа ее выделения наблюдаются специфические особенности формирования молекулярной структуры НЦ. Максимум полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ смещен в область более высоких частот (3459 cm^{-1}) для нитрата на основе целлюлозы 2-К (образец № 12-2КН) в сравнении с нитратом из ХЦ и нитратом из пеньковой целлюлозы (образец НЗ/М) (3432 cm^{-1} и 3446 cm^{-1} соответственно). Максимум $\nu(\text{N-O})$ полосы у образца № 12-2КН (836 cm^{-1}), в отличие от нитратов пеньковой целлюлозы (образец № НЗ/М), смещен в область более высоких частот (830 cm^{-1}). Также полоса 1646 cm^{-1} – $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов (положение С6), смещается в область высоких частот (1650 cm^{-1}) в сравнении с нитратом (образец НЗ/М) (1647 cm^{-1}) (рис. 2).

С увеличением содержания лигнина, пентозанов в составе пеньковой целлюлозы следует отметить снижение выхода нитрата, существенное уменьшение СП в процессе этерификации, снижение растворимости НЦ в ацетоне и увеличение расхода кислот вследствие загрязнения отработанной кислотной смеси (ОКС) растворимыми продуктами, приводящими к окрашиванию ОКС в темно-желтый и даже коричневый цвет.

Молекулярные характеристики НЦ косвенно отражаются в значениях характеристической вязкости (рис. 1). Значения характеристической вязкости разбавленных ацетоновых растворов НЦ из пеньковой и хлопковой целлюлозы практически не изменяются в процессе этерификации вплоть до 40 мин и составляют 5,0 дЛ/г и 7,6 дЛ/г соответственно. При этом величина характеристической вязкости НЦ из пеньковой целлюлозы (образец № 1/17) снижается до значения 3,2 дЛ/г при достижении времени 45 мин. Это свидетельствует о наличии вклада процесса деструкции макромолекул самой целлюлозы в процессе этерификации за счет разрыва гликозидной связи [9], что приводит к повышенному значению коэффициента полидисперсности самого нитрата целлюлозы ($M_w/M_n = 8$), полученного по данным ГПХ (табл. 3).

При этом наблюдается существенное изменение характера меж- и внутримолекулярных взаимодействий остаточных ОН-групп: $a/b = 0,96$ (образец НЦ № Н1/17) в сравнении с образцом нитрата ($N = 13,4\%$) из модифицированной пеньковой целлюлозы: $a/b = 0,83$, последнее значение согласуется со значением для нитрата из ХЦ.

В таблице 3 приведены сравнительные данные по ММР изученных образцов НЦ. Из данных таблицы 3 следует, что для нитрата из пеньковой целлюлозы (образец № 12-2КН) и НЦ (образец № Н1/17) в сравнении с образцом нитрата целлюлозы из пеньковой целлюло-

зы (образец № Н2/М) наблюдается более сложная кривая ММР, то есть НЦ обладают большей полимолекулярностью в сравнении с образцами НЦ из модифицированной пеньковой и хлопковой целлюлозы. Это может быть связано как с различной полимолекулярностью исходной целлюлозы, так и с протеканием процессов побочных реакций, а также связано с продолжительностью процесса этерификации данной пеньковой целлюлозы (рис. 1).

Таблица 3. Сравнительная характеристика молекулярных свойств изученных образцов нитратов целлюлозы и промышленных марок НЦ из хлопковой целлюлозы.

Образец НЦ Шифр	Вязкость $[\eta]$ 10 м ³ /кг	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Образец НЦ № 2/М	4,3	64,050	607,570	5,6
Образец НЦ № 3/М	3,6	57,200	430,500	7,5
Образец НЦ № Н 1/17	3,20	72,520	578,100	8,0
Образец НЦ № 12-2КН	3,2	57,870	622,430	10,8
Образец НЦ № 351-01	5,7	198	698	3,5
Образец НЦ № 362-02	3,2	173	655	3,8

Преимущества использования низковязкой пеньковой целлюлозы с характеристиками: содержание альфа-целлюлозы – не менее 95,5%, динамическая вязкость – 8–10 мПа·с, содержание лигнина – не более 0,1% для переработки в нитраты целлюлозы специального назначения обусловлены тем, что имеется возможность получения новых видов низковязких НЦ с заданными вязкостными характеристиками за счет регулирования вязкости в процессе этерификации исходного сырья. Стабилизация НЦ в этом случае существенно сокращается [9].

Выводы

1. Установлено, что свойства пеньковой целлюлозы, пригодной для этерификации, существенно зависят от происхождения, структуры исходного пенькового волокна, способа выделения целлюлозы.

Выявлены критерии качества пеньковой целлюлозы: индекс асимметричности полосы поглощения ОН-групп по данным ИК-Фурье спектроскопии составляет 0,57–0,58, что свидетельствует о плотной сетке прочных водородных связей; а также высокая упорядоченность структуры по данным РСА (степень кристалличности 89–90%) .

2. Полученные результаты с использованием современных методов анализа: Фурье-спектроскопии, ГПХ, вискозиметрии, методов ТГА и ДСК, а также ранее проведенные кинетические исследования подтверждают, что низковязкая пеньковая целлюлоза обеспечивает возможность получения марок нитратов целлюлозы с содержанием азота 12,4–13,4%, не уступающих по качеству продуктам переработки хлопковой целлюлозы.

3. Показано, что нитраты целлюлозы из низковязкой модифицированной пеньковой целлюлозы отличаются стабильными физико-химическими, молекулярными и термическими свойствами, не уступающими по качеству продуктам переработки хлопковой целлюлозы.

4. Установлено, что специфической особенностью структуры нитратов из пеньковой целлюлозы является более сложный характер ММР.

Коэффициент полидисперсности у образцов НЦ из очищенной модифицированной пеньковой целлюлозы выше, чем у специальных видов нитратов, полученных из хлопковой целлюлозы.

Работа проведена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации, государственное задание 10.1718. 2017/П4.

Литература

1. Голубев А.Е. Получение и модификация высокоэнергетических гетероцепных полимеров на основе природного и синтетического сырья. Автореферат. ...доктор. техн. наук. - Иваново, 2017. – 40 с.
2. Лен в пороховой промышленности: научное издание / под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИМ», 2012. – 248 с.
3. Леонова Е.В., Пономарев Б.А., Русин Д.Л. [и др.]// Успехи в специальной химии и химической технологии: Сб. трудов Всероссийской научно-технической конф./ РХТУ. – Москва. 2010. С. 455–459.
4. Валишина З.Т., Александров А.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В. // Вестник КГТУ. 2017. Т.20. № 23. С.13–16.
5. Смирнов А.А., Серков В.А., Зеленина О.Н. //Достижения науки и техники АПК. 2011. № 12. С. 34–36.
6. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Вестник КГТУ. 2011. № 7. С. 205–212.
7. Вайс Н.Г., Сорокина Т.В., Казаков А.И., Рубцов Ю.И. Кинетика нитрования целлюлозы смесью серная кислота - азотная кислота – вода // X Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тезисы докл. Т.1. Черноголовка. 1989. С.57–59.
8. Коваленко В. И, Михайлов О.В, Храпковский Г.М. Нитрат целлюлозы: молекулярно-структурная неоднородность: монография. Казань: Фан, 2003. – 152 с.
9. Модификация структуры и свойств целлюлозы: монография/ под общей ред. А.В. Косточко, Казань.: КНИТУ, 2016. – 172 с.
10. Голубев А.Е., Валишина З.Т., Ибрагимов Н.Г., Косточко А.В.// Вестник КГТУ. 2015. Т.18. № 24. С. 77–81.
11. Андреева О.А., Буркова Л.А., Гребенкин А.Н. [и др.] //Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 9. С. 1545–1548.
12. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. //Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийской конф. Барнаул. 2012. С.19–22.

Поляризационный эффект в природном полимере целлюлозе

Polarizing effect in natural polymer cellulose

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.В. САУШКИН, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.С. КАМАЛОВА, В.И. ЛИСИЦЫН

N.N. MATVEEV, V.V. SAUSHKIN, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA, V.I. LISITSYN

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

nmtv@vgt.vrn.ru

Для изучения свойств целлюлозы впервые применен метод, основанный на регистрации поляризационных и депольризационных токов, возникающих в древесине, находящейся в неоднородном температурном поле. Целью использованного метода являлась регистрация релаксации связанных зарядов при изменении температуры исследуемого образца. Показано, что обнаруженные низкотемпературные переходы имеют механизм поляризации типа кристалл-кристалл, а природный полимер целлюлоза является активным диэлектриком.

Ключевые слова: целлюлоза, неоднородное температурное поле, токи поляризации и депольризации, переходы кристалл-кристалл

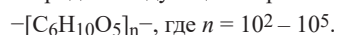
For the first time, a method based on the registration of polarization and depolarization currents arising in wood in a non-uniform temperature field was used to study the properties of cellulose. The purpose of the method used is to record the relaxation of bound charges with a change in the temperature of the sample under study. It is shown that the detected low-temperature transitions have a crystal-crystal polarization mechanism, and the natural polymer cellulose is an active dielectric.

Keywords: cellulose, non-uniform temperature field, polarization and depolarization currents, crystal-crystal transitions

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-45-46

Основные составляющие вещества клеточной стенки древесины, в том числе целлюлозы, являются природными полимерами. Для данных высокомолекулярных структур характерны температурные переходы [1–4], которые проявляются в виде сингулярностей на графике зависимости тех или иных физических величин от температуры. Это связано с изменением подвижности кинетических фрагментов цепи макромолекулы или молекулярной подвижности. Кроме того, наличие сингулярностей при температурных переходах было обнаружено и при фазовых переходах I рода, и при переходах типа кристалл-кристалл [5–9].

Все электрические (поляризационные) свойства вещества древесины, как показали пьезоэлектрические [10, 11] и диэлектрические [12, 13] исследования, определяются поведением основного ее компонента – целлюлозы. Являясь частью вещества клеточных оболочек высших растений, целлюлоза принадлежит к высокомолекулярным полисахаридам следующего строения:



Макромолекула целлюлозы может быть вытянутой или изогнутой, причем изогнутая цепь является асимметричной, а вытянутая обладает симметрией винтовой оси второго порядка [14]. Надмолекулярные группировки, образованные параллельными рядами участков молекулярных цепей, образуют кристаллиты. Элементарная ячейка кристаллитов имеет моноклинную [10] и ортогональную сингонии [15]. Наличие кристаллитов моноклинной сингонии позволяет отнести целлюлозу к пьезоэлектрическому классу полимеров. Для построения рациональной модели элементарных звеньев целлюлозы использованы результаты химических методов и брегговские данные о размерах радиусов атомов [10].

В настоящее время не подлежит сомнению, что модель элементарного звена целлюлозы неизменно остается асимметричной, что приводит к образованию кристаллической структуры [14], в которой обнаружен полиморфизм [16, 17] (целлюлозы I, II, III, IV).

В большинстве работ по изучению свойств целлюлозы используются различные методы по исследованию в ней температурных переходов [18, 19]. При регистрации таких переходов используются широко известные статические и динамические методы. В предлагаемой работе впервые применен метод, основанный на регистрации поляризационных и депольризационных токов, возник-

ающих в образце, находящемся в неоднородном температурном поле [5, 20, 21]. Целью используемого метода является регистрация релаксации связанных зарядов при изменении температуры исследуемого образца с некоторой скоростью. В этом случае процессы релаксации являются функцией температуры, а не времени, что позволяет выявить природу релаксации гораздо быстрее. Как известно [22], в момент изменения поляризованности образца некомпенсированный заряд на поверхности образца может быть сформирован в результате различных механизмов: накопление заряда вблизи границы кристаллической и аморфной фазы, ориентацией диполей и др. Термограмма токов поляризации и депольризации содержит набор пиков, форма и температурное положение которых характеризует механизм, определяющий формирование заряда при исследуемых процессах.

Прямые эксперименты по рентгеноструктурному анализу [23] и ИК-спектроскопии [24] показали, что целлюлоза находится в кристаллическом состоянии в любом температурном интервале вплоть до температуры деструкции. По методике, описанной в работе [5], нами зарегистрированы поляризационные токи (рис. 1). Образцы толщиной 100 мкм представляли собой поперечные срезы древесины березы и ели. Измерения проводили в неоднородном температурном поле с градиентом температуры $\nabla T_z = 1,2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^{-1}$ со скоростью изменения температуры $3 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

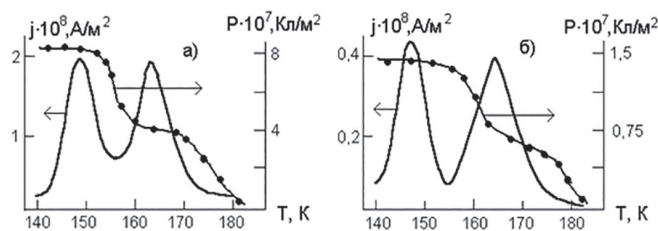


Рис. 1. Термограммы плотностей поляризационных токов и поляризованностей при охлаждении образцов: а – древесина березы; б – древесина ели.

На термограммах поляризационных токов в поперечном срезе, как березы, так и ели в области температур (160...170) К и (140...150) К наблюдаются два процесса. Природа этих переходов связывалась ранее [1] с ориентацией боковых групп цепи макромолекулы

целлюлозы. Однако при нагревании образцов в этих температурных областях процесс, связанный с деполяризацией, нами не обнаружен, что ставит под сомнение идентификацию механизма поляризации.

Как отмечалось выше, целлюлоза находится в четырех кристаллических модификациях, три из которых относятся к пироэлектрическим модификациям. На основании этого мы предполагаем, что обнаруженные температурные переходы связаны с переходами типа кристалл-кристалл, приводящими к изменению параметров кристаллической ячейки и появлению пироэлектрического тока (ток, связанный с изменением поляризованности).

По определению пироэлектрический коэффициент

$$\gamma = \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (1)$$

В режиме линейного изменения температуры

$$\gamma = \frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\beta} j,$$

где γ – пироэлектрический коэффициент; β – скорость изменения температуры; j – плотность тока поляризации.

Отметим, что в экспериментах была обнаружена пространственная анизотропия пироэлектрических свойств исследуемых образцов. Так в радиальном и тангенциальном срезах величина пироэлектрического коэффициента на четыре десятичных порядка меньше, чем в поперечном срезе ($\gamma = 4 \cdot 10^{-8}$ Кл·м⁻¹·К).

Из уравнения Ландау-Гинсбурга-Девоншира для пироэлектрического эффекта следует, что величина поляризованности P связана с рядом параметров кристаллической ячейки соотношением

$$P = \pm \left(\frac{A}{B} (T - T_0) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где $A = kN^{-1}\mu^{-2}$; $B = 1/3 kT\mu^{-1}$; $T_0 = N\mu^2 dk^{-1}$; N – число ячеек в единице объема; μ – дипольный момент элементарной ячейки; d – постоянная внутреннего поля; k – постоянная Больцмана.

Исходя из определения пироэлектрического коэффициента, получим

$$\gamma = \frac{1}{2} \mu N \sqrt{\frac{3}{T(T_0 - T)}}. \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что в выражении (3)

$$N = \frac{1}{abc \sin \theta}, \quad (4)$$

где a , b , c и θ – параметры решетки Браве. С учетом этого

$$\gamma = \frac{\alpha \mu}{2abc \sin \theta} \sqrt{\frac{3}{T(T_0 - T)}}, \quad \text{где } \alpha - \text{степень кристалличности.}$$

Введем коэффициент

$$\sigma \equiv \frac{\alpha \mu \sqrt{3}}{2abc \sin \theta}. \quad (5)$$

Из этого выражения видно, что σ характеризует лишь электрические и геометрические параметры элементарной ячейки. Для двух максимумов, разрешенных на термограммах (рис. 1), отношение коэффициентов равно

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \left(\frac{T_1(T_1 - T_{01})}{T_2(T_2 - T_{02})} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Если $\sigma_1/\sigma_2 \neq 1$, то изменяются параметры решетки, а это может происходить только при переходах кристалл-кристалл [25, 26]. Величина σ_1/σ_2 при этом не должна зависеть от напряженности внешнего электрического поля, т.е. $\sigma_1/\sigma_2 \neq f(E)$. На рис. 2 представлены экспериментальные данные при различных напряженностях электрического поля.

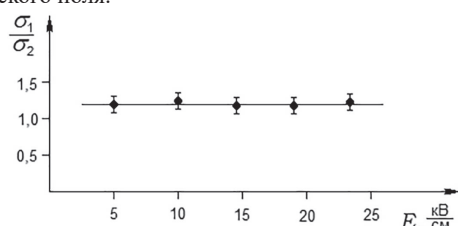


Рис. 2. Зависимость σ_1/σ_2 от величины внешнего поляризующего поля, приложенного при $T = 373$ К в течение 1 часа (по результатам измерения токов ТСД [22]).

На основании экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

Обнаруженные низкотемпературные переходы имеют пироэлектрическую природу с механизмом поляризации при переходе кристалл-кристалл.

Введение коэффициента σ , который описывает электрические и геометрические параметры Браве-решетки, показало, что отношение $\sigma_1/\sigma_2 \neq 1$ указывает на изменение сингонии кристаллов при переходах кристалл-кристалл.

Природный полимер целлюлоза является активным диэлектриком, проявляя пироэлектрические свойства при переходах кристалл-кристалл с максимальным пироэлектрическим коэффициентом $g = 4 \cdot 10^{-8}$ Кл·м⁻¹·К.

Литература

1. Якобсон М.К., Эриньш П.П. // Химия древесины. - 1981, № 3.
2. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. Роль кристаллитов целлюлозы в поляризации биологического композита древесины в неоднородном температурном поле // Известия РАН. Серия физическая. - 2013. - Т.77. - №8. - С.1185.
3. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. // Молодые ученые-2008. Материалы международной научно-технической конференции. РАН; под редакцией А.С. Сигова. - 2008. С.72-74.
4. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. // Вестник Воронежского технического университета. 2011, Т.7, №8. С.180-182.
5. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. // Доклады Академии наук СССР, 1983, Т.273, № 3. С.647-649.
6. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Известия РАН, Серия физическая. 2016, Т. 80, № 9. С. 1222-1224.
7. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Пластические массы. 2015, № 3-4. С. 30-32.
8. Матвеев Н.Н., Farberovich O., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Физика твердого тела. 2015, Т. 57, № 6. С. 1131-1133.
9. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. // Актуальные направления исследования XXI века: теория и практика. 2013, №5. С. 109-114.
10. Баженов В.А. // Пьезоэлектрические свойства древесины. М. 1959. 240 с.
11. Лущейкин Г.А., Иванов Л.А. // Полимерные пьезоматериалы. М. 1986.
12. Торговников Г.И. Диэлектрические свойства древесины. М.: Лесная пром-сть. 1986. 128 с.
13. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. // Пластические массы. - 1995, № 1, С. 19-20.
14. Китайгородский А.И. // Рентгеноструктурный анализ микрокристаллических и аморфных тел. М. 1952.
15. Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Надмолекулярная структура полимеров. Ленинград: Химия, 1977. - 238 с..
16. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Саушкин В.В. // Лесотехнический журнал. 2014 Т.4, № 4 (16) С. 106-115.
17. Каргин В.А., Лейпунская В.П. // Журнал физ.-химии, 1941. Т.15, № 9.
18. Кайминь И.Ф., Кармеван В.П., Иоелович М.Я. // Изв. АН Латв. ССР, 1979. № 8. С.112-123.
19. Каргин В.А., Козлов В.П., Ван Най Чан // Доклады АН СССР, 1960. Т. 130, № 2. С.356-358.
20. Клиньских А.Ф., Матвеев Н.Н. Поляризационный эффект при кристаллизации полярных пироэлектриков // Высокомолекулярное соединение. - 1995. - Т. 37. - № 2. С.320-323.
21. Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саврасова Н.А., Кумицкий Б.М. // Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. Елец. 2006. С. 218-221.
22. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. - М.: Наука, 1981. - 174 с.
23. Matveev N.N., Postnikov V.V., Klinskikh F.F., Kordenko O.I. // Ferroelectrics, 1996. V. 185, № 1-4. С. 189-192.
24. Саушкин В.В., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И., Евсикова Н.Ю., Жужукин К.В., Нгуен Х.К. // Лесотехнический журнал. 2018. Т. 8, №2 (30). С. 222-232.
25. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Клиньских А.Ф. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 2. С.377-381.
26. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж: ВГЛТА. (2000). 170 с.

Температурные и остаточные напряжения в изделиях, полученных методами термоформования

Temperature and residual stress in the products, obtained by means of thermoforming

М.А. ШЕРЫШЕВ

M.A. SHERYSHEV

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia

sheryshev@yandex.ru

В изделиях, полученных методом термоформования, рассчитываются температурные напряжения, возникающие при фиксации формы изделия при соприкосновении нагретой заготовки с формирующим инструментом. Кроме этого, определяются и остаточные напряжения в готовых изделиях.

Ключевые слова: термоформование, температурные напряжения, остаточные напряжения, высокоэластическое состояние, нормальные и тангенциальные напряжения.

In the products obtained by thermoforming, the temperature stresses arising when fixing the shape of the product when the heated workpiece touches the forming tool are calculated. In addition, the residual stresses in the finished products are determined.

Keywords: thermoforming, thermal stress, temperature stress, residual stress, rubbery condition, normal and tangential stresses

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-47-48

Задачей данной работы является определение температурных напряжений, возникающих при фиксировании формы изделий в период контакта нагретого до температуры высокоэластического состояния термопласта с оформляющей поверхностью формирующего инструмента. Известно, что эта поверхность в процессе формования должна иметь температуру примерно на 20–40 градусов ниже температуры твердого состояния формируемого материала.

Кроме того, в работе приведена и доказана возможность использования метода Калакуцкого-Давиденкова для определения тангенциальных напряжений в изделиях, полученных методом термоформования, а также изучен характер их распределения в материале изделий.

В процессе определения искомых напряжений принимаются следующие допущения:

- механические свойства материала с достаточной точностью описываются уравнением «стандартного» вязко-упругого тела;
- рассматривается плоское напряженное состояние;
- напряженное состояние принято безмоментным;
- материал изделия принимается несжимаемым;
- гипотеза плоских сечений считается справедливой.

Согласно первому допущению, компоненты тензора девиатора напряжений и деформаций связаны между собой следующим образом

$$\left. \begin{aligned} (\sigma_X - \sigma_{CP}) + n(\dot{\sigma}_X - \dot{\sigma}_{CP}) &= 2G(\varepsilon_X - \varepsilon_{CP}) + 2Hn(\dot{\varepsilon}_X - \dot{\varepsilon}_{CP}); \\ (\sigma_Y - \sigma_{CP}) + n(\dot{\sigma}_Y - \dot{\sigma}_{CP}) &= 2G(\varepsilon_Y - \varepsilon_{CP}) + 2Hn(\dot{\varepsilon}_Y - \dot{\varepsilon}_{CP}); \\ (\sigma_Z - \sigma_{CP}) + n(\dot{\sigma}_Z - \dot{\sigma}_{CP}) &= 2G(\varepsilon_Z - \varepsilon_{CP}) + 2Hn(\dot{\varepsilon}_Z - \dot{\varepsilon}_{CP}); \\ \sigma_{CP} &= (\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z)/3; \\ \varepsilon_{CP} &= (\varepsilon_X + \varepsilon_Y + \varepsilon_Z)/3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где n – коэффициент релаксации; G и H – соответственно равновесный и мгновенный модули сдвига. Согласно допущению о несжимаемости рассматриваемого материала

$$\varepsilon_X + \varepsilon_Y + \varepsilon_Z - 3\alpha\Delta T = 0, \quad (2)$$

откуда

$$\varepsilon_Z = 3\alpha\Delta T - \varepsilon_Y + \varepsilon_X, \quad (3)$$

где α – коэффициент линейного расширения; ΔT – приращение температуры в рассматриваемой точке.

Тогда $\varepsilon_{CP} = 3\alpha\Delta T$.

Согласно второму допущению $\sigma_Z = 0$.

Подставляя значения ε_Z и ε_{CP} в уравнение (1), получим

$$\left. \begin{aligned} (2\sigma_X - \sigma_Y) + n(2\dot{\sigma}_X - \dot{\sigma}_Y) &= 6G(\varepsilon_X + \alpha\Delta T) + 6Hn(\dot{\varepsilon}_X + \alpha\Delta T); \\ (2\sigma_Y - \sigma_X) + n(2\dot{\sigma}_Y - \dot{\sigma}_X) &= 6G(\varepsilon_Y + \alpha\Delta T) + 6Hn(\dot{\varepsilon}_Y + \alpha\Delta T); \\ (\sigma_X + \sigma_Y) + n(\dot{\sigma}_X + \dot{\sigma}_Y) &= 6G(\varepsilon_X + \varepsilon_Y + \alpha\Delta T) + 6Hn(\dot{\varepsilon}_X + \dot{\varepsilon}_Y + \alpha\Delta T) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Уравнения (4), связывающие искомые значения напряжений, можно решить методом конечных разностей, обозначив индексами t и $t+1$ напряжения, действующие в смежные моменты времени.

$$\left. \begin{aligned} (2\sigma_{Xt} - \sigma_{Yt}) + n \left[2 \left(\frac{\sigma_{Xt+1} - \sigma_{Yt}}{\Delta t} \right) - \left(\frac{\sigma_{Yt+1} - \sigma_{Xt}}{\Delta t} \right) \right] &= 6G(\varepsilon_{Xt} + \alpha\Delta T) + 6Hn \left(\frac{\varepsilon_{Xt+1} - \varepsilon_{Yt}}{\Delta t} \right) + \alpha \frac{\Delta T}{\Delta t}; \\ (2\sigma_{Yt} - \sigma_{Xt}) + n \left[2 \left(\frac{\sigma_{Yt+1} - \sigma_{Xt}}{\Delta t} \right) - \left(\frac{\sigma_{Xt+1} - \sigma_{Yt}}{\Delta t} \right) \right] &= 6G(\varepsilon_{Yt} + \alpha\Delta T) + 6Hn \left(\frac{\varepsilon_{Yt+1} - \varepsilon_{Xt}}{\Delta t} \right) + \alpha \frac{\Delta T}{\Delta t}; \\ (\sigma_{Xt} - \sigma_{Yt}) + n \left[\left(\frac{\sigma_{Xt+1} - \sigma_{Yt}}{\Delta t} \right) - \left(\frac{\sigma_{Yt+1} - \sigma_{Xt}}{\Delta t} \right) \right] &= 6G(\varepsilon_{Xt} + \varepsilon_{Yt} + 2\alpha\Delta T) + \\ + 6Hn \left[\left(\frac{\varepsilon_{Xt+1} - \varepsilon_{Yt}}{\Delta t} \right) + \left(\frac{\varepsilon_{Yt+1} - \varepsilon_{Xt}}{\Delta t} \right) + 2\alpha \frac{\Delta T}{\Delta t} \right] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Подставив последовательно значения σ_{Xt} и σ_{Yt} из последней части системы уравнений (5) в первое и второе уравнения этой же системы и решив их относительно искомых σ_{Xt+1} и σ_{Yt+1} , получим:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{Xt+1} &= \left(1 - \frac{\Delta t}{n} \right) \sigma_{Xt} - 2H \left(1 - \frac{G}{H} \cdot \frac{\Delta t}{n} \right) (2\varepsilon_{Xt} + \varepsilon_{Yt} + 3\alpha\Delta T) + 2H(2\varepsilon_{Xt+1} + \varepsilon_{Yt+1}); \\ \sigma_{Yt+1} &= \left(1 - \frac{\Delta t}{n} \right) \sigma_{Yt} - 2H \left(1 - \frac{G}{H} \cdot \frac{\Delta t}{n} \right) (2\varepsilon_{Yt} + \varepsilon_{Xt} + 3\alpha\Delta T) + 2H(2\varepsilon_{Yt+1} + \varepsilon_{Xt+1}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Полученные уравнения позволяют вычислить величины напряжений в направлении осей X и Y (меридиональные направлены вдоль оси X , а экваториальные – вдоль оси Y). Входящие в уравнение (6) величины мгновенного и равновесного модулей сдвига связаны с соответствующими модулями упругости E и H' следующими соотношениями

$$H = \frac{H'}{2(1+\mu)} \quad \text{и} \quad G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

При $\mu = 0,5$, что следует из условия несжимаемости

$$H = \frac{H'}{3} \quad \text{и} \quad G = \frac{E}{3}$$

Тогда

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{x,i+1} &= \left(1 - \frac{\Delta r}{n}\right) \sigma_{x,i} - \frac{2}{3} H' \left(1 - \frac{E}{H'} \cdot \frac{\Delta r}{n}\right) (2\varepsilon_{x,i} + \varepsilon_{r,i} + 3\alpha\Delta T) + \frac{2}{3} H' (2\varepsilon_{x,i+1} + \varepsilon_{r,i+1}); \\ \sigma_{r,i+1} &= \left(1 - \frac{\Delta r}{n}\right) \sigma_{r,i} - \frac{2}{3} H' \left(1 - \frac{E}{H'} \cdot \frac{\Delta r}{n}\right) (2\varepsilon_{r,i} + \varepsilon_{x,i} + 3\alpha\Delta T) + \frac{2}{3} H' (2\varepsilon_{r,i+1} + \varepsilon_{x,i+1}); \end{aligned} \right\} (7)$$

Для оценки эксплуатационных свойств изделия (в частности, его формоустойчивости при нормальных и повышенных температурах, а также прочности при ударных воздействиях и короблении) необходимо знать распределение и величину остаточных напряжений в материале изделия.

В процессе формирования в материале возникают высокоэластические деформации. Если отформованное изделие достаточно долго фиксировать в форме при температуре выше точки стеклования, то остаточные напряжения релаксируют. В производстве выдержки изделий при таких условиях обычно не делают, так как это резко снижает производительность формующего оборудования. Недостаток времени, при котором внутренние напряжения в изделии релаксируют, неизбежно приводит к остаточным напряжениям в готовых изделиях, в частности – к тангенциальным [1].

Известно несколько методов определения остаточных тангенциальных напряжений в термоформованных изделиях [2]. Одним из них является метод Калакуцкого-Давиденкова, заключающийся в вырезке колец из осесимметричного изделия (например, полимерной трубы) по его высоте и рассечения их вдоль образующей с последующим вычислением в них остаточных тангенциальных напряжений по формуле [3]

$$\sigma_t = \frac{E\alpha\Delta D}{D} \cdot \frac{\left(\frac{\delta}{2-a} + \frac{\delta^2}{6D}\right)}{\left(\frac{\delta}{2-a} + \frac{D}{2}\right)}, \quad (8)$$

где σ_t – тангенциальные остаточные напряжения; α – поправочный коэффициент; ΔD – изменение диаметра кольца после разрезки его по образующей; D – диаметр кольца, вырезанного из изделия; δ – толщина кольца; a – кратчайшее расстояние от рассматриваемой точки в толще материала изделия до поверхности изделия.

Цель этой части работы состояла в проверке возможности использования метода Калакуцкого-Давиденкова для определения тангенциальных напряжений и оценки характера их распределения в изделиях, изготовленных методом термоформования.

Для испытаний было использовано изделие, отформованное из листа ударопрочного полистирола толщиной $2,5 \cdot 10^{-3}$ м на позитивной форме в виде усеченного конуса высотой 0,15 м, большим диаметром 0,18 м и меньшим – 0,15 м.

Испытания проводились через 24 ч после изготовления изделия. Это изделие разрезалось дисковой фрезой на кольца высотой 0,01 м, после чего каждое кольцо рассекалось вдоль образующей и помещалось в ванну с раствором поваренной соли в воде с плотностью, большей плотности ударопрочного полистирола. Затем измерялся зазор между разрезанными концами кольца. Применение соляного раствора при измерении зазора оказалось необходимым для исключения сил трения кольца по опорной поверхности при его раскрытии, так как плавающее кольцо практически не испытывает никаких сил поверхностного трения, которое в случае с опорной поверхностью из листового полистирола оказалось соизмеримым с силами раскрытия кольца под действием тангенциальных остаточных напряжений.

При обработке результатов эксперимента были использованы следующие вычисления:

$$\Delta D = 3/\pi; D = D_1 + D_2 \quad (9)$$

где 3 – зазор между концами разрезанного кольца; D_1 и D_2 – соответственно больший и меньший диаметры неразрезанного кольца (рис. 1).

Учитывая, что наиболее важны для исследований максимальные остаточные тангенциальные напряжения (на внешней поверхности изделия $a = 0$), а также с учетом того, что $\delta \ll D$, формула для определения относительных остаточных тангенциальных напряжений в конической части изделия по его высоте приобретает следующий вид:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_t}{E\alpha} \text{ или } \bar{\sigma} = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{4\delta}{\pi(D_1 + D_2)^2}$$

Из приведенного рис. 2 видно, что распределение толщин изделия характерно для осесимметричных изделий, отформованных позитивным способом с предварительной механической вытяжкой. На первой стадии формирования – механической вытяжке – наиболее тонким местом деформированной заготовки (рис. 2, кольцевая зона 1) является участок конической поверхности в зоне, предшествующей ее переходу в плоское доннышко. Остальная коническая боковая поверхность изделия имеет тем большую толщину, чем меньше глубина вытяжки, соответствующая данной точке поверхности изделия. При формировании с предварительной механической вытяжкой заготовки зона перехода от боковой части изделия к недеформированной (рис. 2, кольцевая зона 2) подвергается двухосной вытяжке, и здесь образуется вторая зона изделия с пониженной толщиной. Остальные участки заготовки, примыкающие к боковой конической поверхности формы, существенной дополнительной вытяжке не подвергаются.

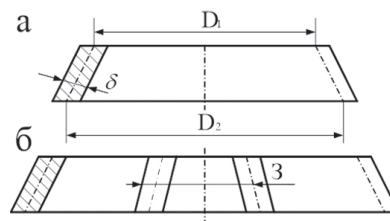


Рис. 1. Схема раскрытия кольца термопласта: а – до разрезания; б – после разрезания.

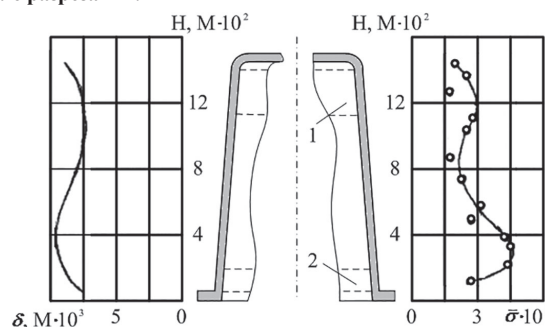


Рис. 2. Распределение относительных остаточных внутренних напряжений σ_t и толщины боковой стенки по высоте изделия H .

На рис. 2 показано, что распределение приведенных остаточных тангенциальных напряжений по высоте осесимметричного изделия имеет два максимума, совпадающие, в свою очередь, с двумя минимумами толщин боковой поверхности изделия, а значит, и с величинами максимальных деформаций в изделии.

Таким образом, данная работа показала, что метод Калакуцкого-Давиденкова вполне пригоден для определения остаточных тангенциальных напряжений в осесимметричных изделиях, полученных методом термоформования.

Полученные результаты работы могут быть использованы для расчета подлинных остаточных тангенциальных напряжений (если известен модуль упругости материала E) в формованных изделиях. По найденным напряжениям, в свою очередь, можно рассчитать величину коробления, а также срок службы изделия в зависимости от условий его эксплуатации (температура, нагрузка).

Использование результатов работы позволит уменьшить остаточные напряжения в материале изделия до минимально возможных. Для этого будет необходимо оптимизировать время пребывания отформованного изделия, зафиксированного на стенках формы, при температурах выше температуры стеклования материала изделия. Кроме того, можно будет подобрать геометрию формующей оснастки, которая позволит получить изделия с минимальной разнотолщинностью.

Литература

1. Бокшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978, 309 с.
2. Франк К., Рорбах Х. Измерение напряжений и деформаций. М.: Машгиз, 1961, 535 с.
3. Давиденков Н.Н. Механические свойства материалов и методы измерения деформаций. Избранные работы. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1981, 651 с.

**Изотермы кристаллизации нанокомпозитов
на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов**
**Isotherms of crystallization of nanocomposites
on the basis of low density polyethylene and ash of domestic wastes**

*У.М. МАМЕДЛИ, А.А. ГАСАНОВА, Ф.А. МУСТАФАЕВА,
Р.Ш. ГАДЖИЕВА*, Р.В. КУРБАНОВА*, Н.Т. КАХРАМАНОВ*

*U.M. MAMMADLI, A.A. GASANOVA, F.A. MUSTAFAYEVA,
R.SH. GADZHIEV*, R.V. KURBANOVA*, N.T. KAKHRAMANOV*

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences

*Azerbaijan State Oil and Industrial University

najaf1946@rambler.ru

Методом dilatометрии исследовано влияние концентрации термозолы бытовых отходов на зависимость удельного объема от температуры нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности. Изучена кинетика кристаллизации в области фазового перехода первого рода. Установлен механизм кристаллизации в зависимости от концентрации наполнителя.

Ключевые слова: dilatометрия, удельный объем, фазовый переход, термозола, наночастица

The dilatometry method was used to study the effect of the concentration of domestic waste ash on the dependence of the specific volume of nanocomposites based on low density polyethylene on the temperature. The kinetics of crystallization in the first-order phase transition zone has been studied. The mechanism of crystallization depending on the filler concentration is established.

Keywords: dilatometry, specific volume, phase transition, thermosols, nanoparticle

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-49-51

Полиолефины находят все более широкое применение в различных областях техники и технологии. Удачное сочетание деформационно-прочностных и технологических характеристик, легкость, устойчивость к воздействию агрессивных жидкостей, высокая производительность оборудования по переработке пластмасс и т.д. в совокупности обеспечивают возможность получения на их основе различных типов конструкционных изделий [1–6]. Введение наполнителей, пластификаторов, смягчителей, стабилизаторов, создание полимер-полимерных смесей обеспечивают возможность получения полимерных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Наибольший интерес представляют исследования, направленные на получение композитных материалов на основе отходов производств. Такая постановка задачи позволяет решить одновременно экологическую задачу, связанную с утилизацией отходов, а также проблему улучшения качества композита и снижения его себестоимости за счет использования дешевых наполнителей.

В связи с этим значительный интерес представляют исследования по утилизации отходов производства по переработке бытовых отходов. В Баку ежедневно на предприятии по переработке бытовых отходов накапливается около 400–500 тонн термозолы, утилизация которых сегодня представляет весьма важную экологическую проблему.

Для получения более достоверной информации о процессах, происходящих в наполненных полимерных композитах, в данной работе основное внимание уделено исследованию их dilatометрических и реологических свойств.

Целью данной работы является проведение исследований по изучению влияния наночастиц золы на закономерности изменения удельного объема в зависимости от температуры, а также кинетики и механизма процесса кристаллизации в полимерных композитных материалах.

Экспериментальная часть

В качестве основного объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и термозолу, полученную при термообработке бытовых отходов при 1000°C.

Наночастицы термозолы получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 28000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz (Германия), он составляет 34–115 нм.

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

Полимерные композиты на основе ПЭНП и термозолы получали в процессе смешения на вальцах при температуре 160°C. После расплавления ПЭНП на вальцах в течение восьми минут по частям вводили термозолу.

Dilatометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5,3 кг в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры.

Показатель текучести расплава (ПТР) изучали на реометре марки INSTRON (Италия) на приборе MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 в температурном диапазоне 190°C при нагрузке 5 кг.

Результаты и их обсуждение

Наиболее полную информацию о некоторых физических состояниях полимеров представляется возможным получить по данным dilatометрических измерений, т.е. по зависимости удельного объема от температуры. Отсутствие систематических исследований в этой области не позволяет получить более полную информацию о структурных процессах, имеющих место в композите в зависимости от концентрации наполнителя, в особенности в области фазового перехода первого рода. Весьма ограничены исследования по изучению кинетики процесса кристаллизации в координатах

Аврами и механизма формирования кристаллических структур. Дилатометрические исследования нанокомпозитов позволяют установить не только влияние композиционных и структурных изменений на характер фазовых переходов, но и выявить возможные различия в самом механизме кристаллизации [7].

На рис. 1 приводятся дилатометрические кривые зависимости удельного объема образцов нанокомпозитов ПЭНП от температуры в зависимости от концентрации термозолы. Концентрацию термозолы в полимерной матрице варьировали в пределах 0–50% масс. Сопоставляя кривые на этом рисунке, можно заметить, что, независимо от концентрации термозолы, кристаллизация или фазовый переход первого рода происходит при одной и той же температуре 89–90°C. В ряде случаев при использовании наночастиц последние могут образовывать гетерогенные центры зародышеобразования, принимая тем самым участие в формировании кристаллических образований, а другая часть скапливается в межсферолитной области. Совершенно ясно, что процесс кристаллизации осуществляется за счет ориентации и упаковки макроцепей ПЭНП. Как видно из рис. 1, по мере увеличения концентрации термозолы от 0 до 50% масс. наблюдается закономерное уменьшение значения удельного объема нанокомпозитов. Последнее обстоятельство свидетельствует о возрастании плотности композитов с повышением содержания термозолы в составе композита. Введение наполнителя, конечно же, сказалось на изменении глубины кристаллизации образцов в области фазового перехода первого рода. Так, например, увеличение концентрации термозолы до 50% масс. сопровождается снижением перепада и глубины кристаллизации в области фазового перехода от 0,32 до 0,068 см³/г, т.е. примерно в 4,7 раза. Такое резкое снижение глубины кристаллизации, с одной стороны, связано с уменьшением доли полимерной матрицы, а с другой стороны, это можно интерпретировать как затруднение процесса кристаллизации в присутствии значительного количества частиц наполнителя. Связано это с тем, что определенная часть частиц наполнителя в процессе кристаллизации и роста сферолитов вытесняется в менее упорядоченные аморфные области. Эта область, как известно, характеризуется наличием множества проходных цепей, которые образуются в результате того, что длинные макроцепи ПЭНП одновременно участвуют в формировании нескольких близлежащих кристаллических формирований. И по мере накопления наночастиц в межсферолитных аморфных образованиях конформационная подвижность проходных цепей затрудняется, что определенным образом сказывается на ухудшении относительного удлинения композитов от 620 до 50–60%.

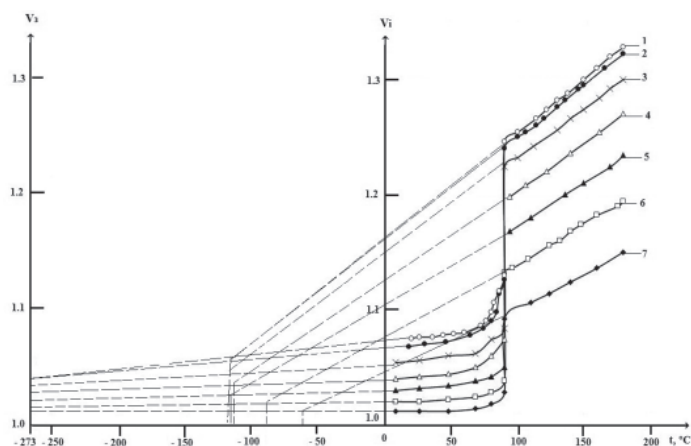


Рис. 1. Влияние концентрации термозолы на закономерность изменения удельного объема от температуры для нанокомпозитов на основе ПЭНП + термозола, % масс.: 1 – исх. ПЭНП; 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50.

Для подтверждения вышеизложенного нами были проведены ИК-спектральные исследования нанокомпозитов, исходного ПЭНП и термозолы. По результатам ИК-спектрального анализа термозолы были установлены характерные полосы поглощения в области 874, 1034 и 1437 см⁻¹. После введения 40% масс. термозолы в состав ПЭНП в спектре нанокомпозита были обнаружены характерные полосы поглощения термозолы в области 873, 1050 см⁻¹. Полоса поглощения термозолы в области 1437 см⁻¹ перекрывается широкой

полосой поглощения ПЭНП в области 1463 см⁻¹. Полученные данные позволяют говорить о смещении полос поглощения 874→873 см⁻¹ и 1034→1050 см⁻¹. Смещение указанных полос поглощения свидетельствует о существовании сильных ван-дер-ваальсовых связей на границе раздела «полимерная матрица – поверхность наночастиц» термозолы. Это обстоятельство способствует протеканию ориентации макроцепей ПЭНП на поверхности наночастиц, сопровождающейся формированием в расплаве нанокомпозита гетерогенных центров зародышеобразования.

Метод дилатометрических измерений позволяет получить весьма важную информацию относительно температуры стеклования полимерных композитов. В процессе экстраполяции верхних и нижних ветвей дилатометрических кривых точка их пересечения характеризует температуру стеклования рассматриваемых композитов. Если для исходного ПЭНП температура стеклования равна 114°C, то после введения 5, 10, 20, 30, 40, 50% масс. термозолы температура стеклования соответственно изменяется следующим образом: 114, 115, 106, 106, 82, 52°C. Согласно полученным данным, при 50% масс. содержании термозолы температура стеклования композита изменяется в 2,2 раза. Таким образом, введение наполнителя способствует увеличению жесткости полимерной матрицы, что, естественно, сказывается на увеличении их температуры стеклования по температурной шкале.

Если обратить внимание на дилатометрические кривые, то можно установить, что при абсолютной температуре (-273°C) для каждого образца зафиксирован фактически занятый объем (V_3). Зная удельный объем при любой температуре и занятый объем образца, можно по разности ($V_1 - V_3$) определить свободный или незанятый объем (V_c) [8].

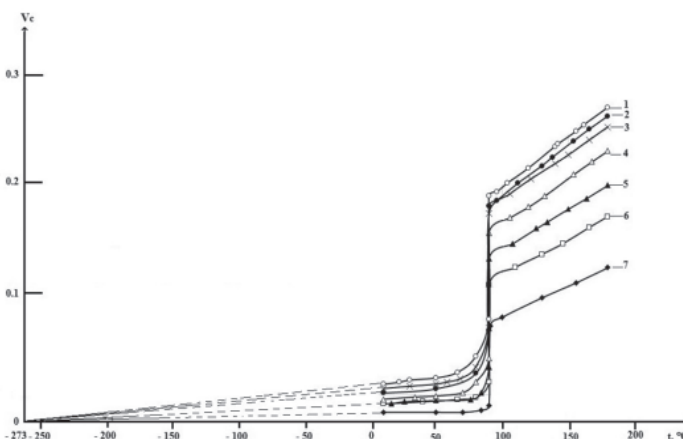


Рис. 2. Влияние концентрации термозолы на закономерность изменения свободного удельного объема от температуры для нанокомпозитов на основе ПЭНП + термозола, % масс.: 1 – исх. ПЭНП; 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50.

На рис. 2 приводится зависимость свободного удельного объема от температуры для исходного ПЭНП и его наполненных термозолой нанокомпозитов. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что с уменьшением температуры V_c в образцах снижается. В данном случае при температуре фазового перехода первого рода наблюдается резкий скачок в изменении V_c . Характерно, что с увеличением концентрации термозолы наблюдается закономерное снижение свободного удельного объема в области вязко-текучего и твердого состояний. Полученные данные свидетельствуют о том, что большая часть частиц наполнителя, скапливаясь в рыхлой аморфной области, способствует ее уплотнению и, соответственно, снижению в целом свободного объема образцов. Если обратить внимание на верхние ветви дилатометрических кривых, то можно заметить, что в области вязко-текучего состояния увеличение концентрации наполнителя в большей степени влияет на снижение свободного удельного объема, чем в области твердого состояния.

Снижение удельного объема и, соответственно, повышение плотности расплава нанокомпозитов связано с увеличением его эффективной вязкости. Очевидно, что необходимо было располагать данными относительно ПТР нанокомпозитов, которая предопределяет способность этих материалов к переработке методами литья под давлением и экструзии. В результате проведенных ис-

следований было установлено, что с увеличением концентрации термозолы в пределах 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50% масс. ПТР образцов соответственно изменялся в следующей последовательности – 8,1; 11,1; 7,4; 11,6; 11,8; 8,2; 6,4 г/10 мин. Полученные данные позволяют утверждать, что, вопреки ожиданиям, термозола не только не ухудшает ПТР образцов, а в некоторой степени, наоборот, способствует сохранению величины этого показателя на высоком уровне. На основании полученных данных можно считать, что высоконаполненные композиции ПЭНП + термозола могут легко перерабатываться методами литья под давлением и экструзии.

Известно, что результаты кинетических измерений процесса кристаллизации интерпретируются с помощью модели, разработанной Аврами для фазовых превращений в металлах. Ранее высказывалось мнение о применимости теории Аврами для изучения процесса кристаллизации в области фазового перехода первого рода в полимерных материалах [7, 8]. Согласно этой теории, процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-K\tau^n} \quad (1)$$

где φ – часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; n – постоянная, находится в пределах от 1 до 4. Ее значение зависит от природы процесса зародышеобразования и роста [9].

Если V_0 – начальный удельный объем полимера при $T_{кр}$, V_τ – удельный объем к моменту времени τ , V_∞ – конечный удельный объем полимера при данной температуре кристаллизации в области фазового перехода, то отношение $(V_0 - V_\tau)/(V_0 - V_\infty)$ есть часть полимера, претерпевшая превращение в кристаллическое состояние к моменту времени τ . В этом случае φ в уравнении (1) есть:

$$\varphi = 1 - (V_0 - V_\tau)/(V_0 - V_\infty) \quad (2)$$

Двойное логарифмирование уравнения Аврами дает:

$$\lg(-\ln\varphi) = \lg K + n \lg \tau \quad (3)$$

В соответствии с приведенным уравнением эта зависимость представляет собой прямую линию в координатах $\lg(-\ln\varphi)$ от $\lg\tau$. В результате экспериментальных измерений была установлена применимость теории Аврами к изучению процесса кристаллизации ПЭНП и его нанокомпозитов.

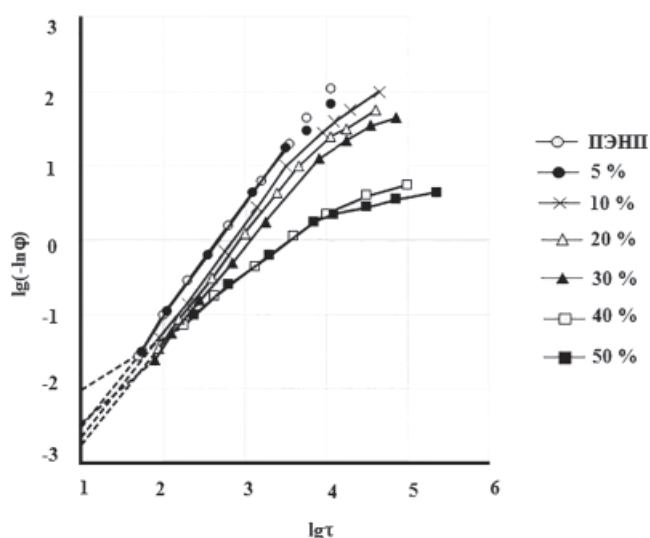


Рис. 3. Влияние концентрации термозолы на кинетические закономерности и механизм кристаллизации нанокомпозитов на основе ПЭНП, % масс.

На рис. 3 в координатах Аврами показано влияние концентрации термозолы на механизм кристаллизации нанокомпозитов ПЭНП. Анализируя зависимости, представленные на этом рисунке, можно заметить, что при относительно большой концентрации термозолы (свыше 30% масс.) механизм кристаллизации изменяется от пластинчатого типа роста кристаллов до линейного. Снижение значения n исходного ПЭНП от 1,54 до 0,75 при 40–50% масс. термозолы свидетельствует о сложных физических процессах, протекающих в нанокомпозитах. Отклонение от прямолинейной зависимости изотерм кристаллизации, по всей видимости, можно интерпретировать тем, что наночастицы в расплаве способствуют появлению дополнительных центров зародышеобразования. И чем больше центров кристаллизации и растущих кристаллов, тем больше возрастает вероятность их столкновений, способствующих, в конечном счете, замедлению роста кристаллических образований.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что использование метода dilatометрических измерений позволяет получить дополнительную информацию об особенностях кинетических параметров кристаллизации. Становится очевидным, что концентрация наполнителя оказывает существенное влияние на механизм кристаллизации нанокомпозитов на основе ПЭНП. В процессе исследования изотерм кристаллизации было установлено, что при концентрации термозолы свыше 30% масс. меняется механизм кристаллизации от пластинчатого до линейного типа роста кристаллических образований.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы. 2007. №10. С. 32–41.
3. Меттьюс Ф., Роллингс Р., Композитные материалы. Механизм и технологии, Изд. Техносфера, 2004, 406 с.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). // Пластические массы. 2016, №1–2, с.49–57.
5. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. // Пластические массы, 2013, №10, С.6–8.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. // Высокомолекул.соед. 2006, т. 48, №8Б, с.1541–1544.
7. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Синтез, структура и свойства. Баку, Элм, 2005, 334 с.
8. Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. // Высокомолек.соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.Л.: Химия, 1966, с.147–152.

Реологическое поведение бинарной полимерной композиции

Rheological behavior of binary polymer compositions

В.И. КОРЧАГИН, Л.Н. СТУДЕНИКИНА, М.В. ШЕЛКУНОВА

V.I. KORCHAGIN, L.N. STUDENIKINA, M.V. SCHELKUNOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ВГУИТ), Воронеж, Россия

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies» (FSBEI HE

«VSUET»)

lubov-churkina@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования реологического поведения бинарных композитов на основе серийного полиэтилена марки ПВД 15803-020 с различным содержанием микроцеллюлозы марки Filtracell в диапазоне температур и скоростей сдвига при деформировании через капилляр диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм. Устойчивый режим течения проявляется в температурной области от 160 до 200°C для композитов, содержащих микроцеллюлозу в количестве 30 мас.%, а ее частичная замена на отработанную микроцеллюлозу (отход производства растительных масел) позволяет снизить показатель эффективной вязкости до 20%, но при этом верхний предел температурной области ограничен выпотеванием примесей (190°C). Проведена коррекция Бэгли, рассчитаны коэффициенты уравнений, описывающих зависимости истинного напряжения сдвига независимо от длины капилляра.

Ключевые слова: полиэтилен, микроцеллюлоза, композит, реологические свойства

The article presents the results of a study of the rheological behavior of binary composites based on serial polyethylene grade LDPE 15803-020 with different content of microcellulose grade Filtracell, in a wide range of temperatures and shear rates during deformation through a capillary diameter of 1 mm and a length of 5 and 30 mm. Stable flow regime is manifested in the temperature range from 160 to 200°C for composites containing microcellulose in an amount of 30 wt.%, and its partial replacement with spent microcellulose (waste production of vegetable oils) can reduce the effective viscosity to 25%, but the upper limit of the temperature range is limited to the exudation of impurities (190°C). The Bagley correction is carried out, the coefficients of the equations describing the dependences of the true shear stress, regardless of the capillary length, are calculated.

Keywords: polyethylene, microcellulose, composite, rheological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55

Введение

Бинарные композиты, включающие целлюлозосодержащие полимеры растительного происхождения, применяются в строительной и мебельной индустрии [1–3]. В качестве основы бинарных композитов используют серийные синтетические термопласты (ПЭ, ПП, ПВХ и др.), которые обладают недостаточной совместимостью с полимерами природного происхождения, в частности, с полисахаридами. Основным эксплуатационным свойством таких композитов должна быть стойкость к действию климатических и биологических факторов. Однако полисахариды по своей природе обладают гигроскопичностью и биодеструкционной способностью, что требует модификации композитов антимикробными, водоотталкивающими и другими добавками [4].

Существует спектр областей, где целесообразно сохранение природных свойств целлюлозосодержащего наполнителя в термопластичном композите, например, при получении материалов с заданными параметрами водопоглощения и влагоудержания, биодеструкции, иммобилизационной способности и проч. Представляется перспективным применение таких композитов, в первую очередь, в качестве экоупаковки [5], а также материалов-носителей биомассы для очистки сточных вод, например, аналога немецкой загрузки BioChip [6, 7].

Использование микроцеллюлозы (МЦ) с размером частиц 5–20 мкм в бинарных полимерных композициях в сравнении с порошковой целлюлозой (древесной мукой), размер частиц которой 20–200 мкм [8], имеет ряд преимуществ:

- получение изделий с высокими прочностными показателями;
- изготовление тонкостенных изделий и материалов;
- формование композиций с высоким содержанием полисахаридов;
- экструзионная переработка композиции в высокоскоростном оборотном.

С учетом представленных преимуществ использование в полимерных композициях МЦ, полученной из вторичных сырьевых источников растительного происхождения [9, 10], предпочтительно даже в сравнении с более дешевой древесной мукой.

В этой связи научно-практический интерес при компаундировании плохо совместимых полимеров затрагивает проблему подбора технологических добавок, обеспечивающих хорошую перерабатываемость бинарного композита (пластифицирующих, компатибилизирующих и проч.), но не ухудшающих при этом заданных свойств (способности к иммобилизации, биодеструкции, водопоглощению и т.д.).

Применение отработанной микроцеллюлозы (ОМЦ) – отхода стадии винтеризации производства рафинированных и дезодорированных растительных масел, образующейся при их фильтровании через чистую микроцеллюлозу, привлекательно для модификации «экокомпозитов» с заданными свойствами, т.к. в ее состав входят такие ценные компоненты как жирные кислоты, воски и др. [11], а объемы образования микроцеллюлозы в Воронежской области превышают 2 тыс. тонн в год.

Несмотря на явную перспективу развития данной отрасли, в научно-технических источниках недостаточно информации о технологических и эксплуатационных свойствах высоконаполненных полисахаридами полиолефинов (бинарных композитов), а также способах их модификации без потери функциональности.

Цель работы – изучение реологического поведения бинарной композиции на основе ПЭ с различным содержанием МЦ, а также с частичной заменой МЦ на ОМЦ.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали бинарную композицию, включающую ПЭ марки ПВД-158030-020 и МЦ марки Filtracell.

Содержание МЦ в бинарной композиции варьировали от 0 до 40,0 мас.% с пошаговым интервалом 10,0 (мас.%). Кроме того, были исследованы композиты ПЭ:МЦ при соотношении 70:30 мас.% с частичной заменой на ОМЦ, т.е. ПЭ:(МЦ+ОМЦ) = 70:(25–5; 20–10 и 15–15) мас.%.

Образцы получали методом компаундирования с использованием двухшнекового экструдера марки STR-50D-40/600 при температуре 170°C. Совмещение гранул ПЭ и порошка МЦ осуществляли в лопастном смесителе до получения смеси с равномерно распределенными компонентами.

Реологические свойства материала исследовали методом капиллярной вискозиметрии с помощью реометра Smart RHEO-1000 в диапазоне скоростей сдвига 100–300 с⁻¹ в температурном интервале 160–200°C при использовании капилляров диаметром $d = 1,0$ мм длиной $l = 5,0$ и 30,0 мм. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения CeastVIEW 5.94 4D. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-73 с помощью прибора ИИРТ-5.

Результаты эксперимента

Содержание полисахарида (ПС) в расплаве полиолефина (ПО) при переработке в одношнековых традиционных агрегатах ограничено не более 20 мас.% из-за высокой вязкости расплава [12], неравномерного распределения компонентов, отсутствия системы дегазации и т.д.

В данной работе изготовление бинарной композиции с повышенным содержанием ПС проводили при использовании двухшнекового экструдера, обладающего высокой смешивающей способностью практически при любых соотношениях компонентов. Результаты по оценке ПТР и показателя эффективной вязкости бинарных композитов «ПЭ:МЦ», полученных с применением двухшнекового экструдера при различном содержании наполнителя, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические показатели бинарных композитов при различном содержании МЦ.

Показатель	Значение показателей бинарного композита при различном содержании МЦ, мас.%				
	0	10	20	30	40
ПТР, г/10 мин, $t = 160^\circ\text{C}$	2,1	1,9	1,7	1,6	1,4
Показатель эффективной вязкости, Па·с, $t = 160^\circ\text{C}$, $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$, капилляр $d/l = 1/5$ мм	595	626	672	721	779

Из табл. 1 видно, что пошаговое повышение содержания МЦ на каждые 10,0 мас.% (10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мас.%) в композиции сопровождается снижением ПТР на 9, 19, 24 и 33% соответственно и повышением вязкости расплава на 5, 11, 17 и 24% соответственно, что согласуется с известными данными [13].

Кривые течения бинарного композита ПЭ:МЦ в соотношении 70:30 мас.% для капилляров различной длины при температуре 180°C и диапазоне скоростей сдвига 100–300 с⁻¹ представлены на рис. 1.

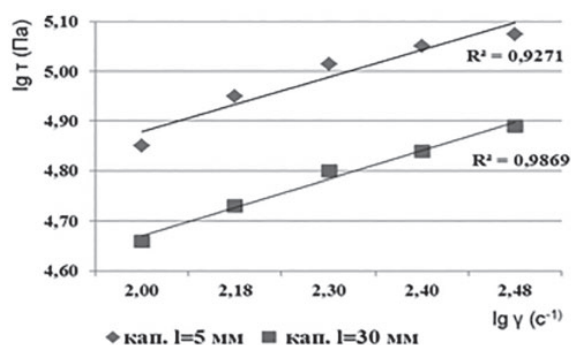


Рис. 1. Кривые течения бинарного композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) при температуре 180°C и деформировании через капилляры длиной 5,0 и 30,0 мм.

В результате установлено, что кривые течения для бинарной композиции с содержанием 30,0 мас.% регистрируются с достаточной степенью погрешности, которая составляла для капилляров длиной 5 мм и 30 мм – $R^2 = 0,9271$ и $R^2 = 0,9869$ соответственно.

Следует отметить, что для бинарной композиции с содержанием МЦ свыше 30,0 мас.% при деформировании через капилляр длиной 5,0 мм наблюдается плавное отклонение зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при $\lg \gamma = 2,48 \text{ с}^{-1}$ или 300 с⁻¹, что, по-видимому, связано с неявным проявлением эластической составляющей при деформировании через капилляр меньшей длины, т.к. напряжение сдвига приближается к критическому значению $\lg \tau = 5,3$ Па. Однако при деформировании через капилляр длиной 30,0 мм зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига регистрируется с необходимой степенью погрешности, что обусловлено более глубокими структурными разрушениями на входе в длинный капилляр, и, как следствие, снижением показателя вязкости при течении через формирующий канал.

Применение модифицирующих добавок, обладающих пластифицирующим действием, позволяет снизить напряжения сдвига при деформировании в капилляре полиолефинов, наполненных жесткоцепными полисахаридами [13]. В литературных источниках довольно широко описано применение для получения композитов ПО:ПС (чаще всего – для крахмалонаполненных ПО) различных модифицирующих добавок, например, лаурилсульфатнатрия [14], сорбитола [15], фуза, соапстока [16] и проч.

В этой связи целесообразно использование ОМЦ, содержащей жировые и восковые примеси, которые способствуют пластифицирующему эффекту, что позволит обеспечить переработку при высоких скоростях сдвига в широком температурном интервале.

В таблице 2 представлены технологические показатели для бинарных композитов с различным содержанием ОМЦ – 5,0; 10,0 и 15,0 мас.%. С пошаговым увеличением содержания ОМЦ на 5,0 мас.% в бинарной композиции повышается ПТР на 11, 20 и 33% соответственно, а показатель эффективной вязкости снижается на 5, 12 и 17% соответственно, что подтверждает пластифицирующий эффект примесей, содержащихся в ОМЦ.

Таблица 2. Технологические показатели бинарных композитов при частичной замене МЦ на ОМЦ (соотношение ПЭ:(МЦ + ОМЦ) = 70:(25 + 5*; 20 + 10* и 15 + 15*).

Показатель	Значение показателей при частичной замене МЦ на ОМЦ для бинарного композита при соотношении компонентов ПЭ:МЦ = 70:30			
	30	25 + 5*	20 + 10*	15 + 15*
ПТР, г/10 мин, $t = 160^\circ\text{C}$	1,6	1,8	2,0	2,4
Показатель эффективной вязкости, Па·с, $t = 160^\circ\text{C}$ и $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$	721	685	632	598

Примечание: * – содержание ОМЦ (мас.%) в композиции при замене.

Частичная замена в составе бинарного композита МЦ на ОМЦ способствует образованию более гомогенной структуры материала.

На рис. 2 представлены фотографии образцов композитов, различающихся по составу, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 (а) и ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:15:15 (б). Отличительной особенностью композитов, включающих ОМЦ, является менее шероховатая поверхность при отсутствии включений в виде агломератов МЦ. Морфологические характеристики данных образцов (ПЭ:МЦ и ПЭ:МЦ:ОМЦ соответственно) следующие: плотность материала – 0,48 и 0,55 г/см³, шероховатость поверхности (по отношению min и max толщины) – 3,1 и 2,0, пористость – 70 и 50%.

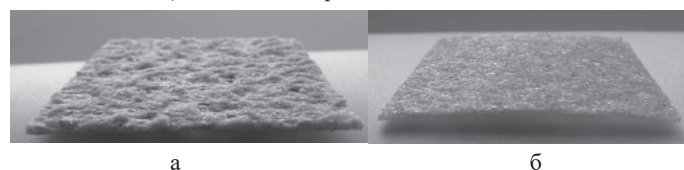


Рис. 2. Фотографии образцов композитов при соотношении компонентов, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 (а) и ПЭ:МЦ:ОМЦ, 70:15:15 (б).

Введение технического воска при изготовлении композиции, мас.% – ПЭ:МЦ:воск = 70:25,0:5,0 (что эквивалентно количеству примесей в композиции, мас.% – ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:15:15), способствует снижению шероховатости и гомогенному распределению МЦ, при этом плотность материала отмечается порядка 0,53 г/см³, шероховатость поверхности – 2,3.

Дальнейшее изучение реологического поведения бинарных композитов, различающихся по составу, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 и ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10 мас.% проводили при различной температуре переработки – 160°C, 180°C и 200°C.

Из рис. 3 видно, что для бинарной композиции, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 отмечается устойчивое течение расплава композиции в температурном диапазоне от 160 до 200°C на капиллярах длиной 5 и 30 мм, при этом на представленных графических зависимостях отмечается инвариантность кривых течения. Введение МЦ в ПЭ не снижает термостабильности композита в параметрических диапазонах переработки полиолефинов, в отличие, например, от высоконаполненного крахмалом ПЭ, для которого установлен температурный предел переработки 190°C [13].

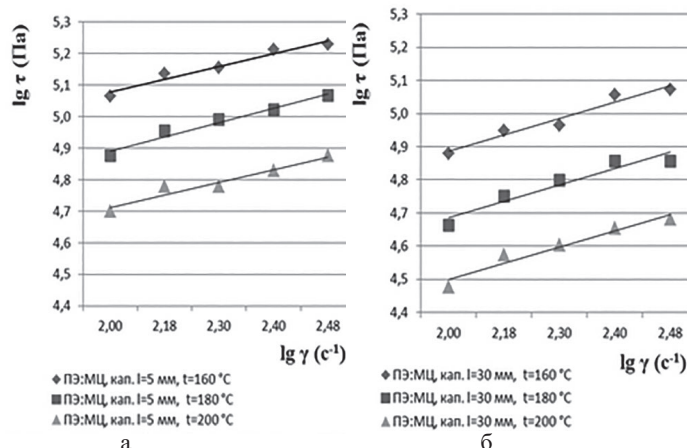


Рис. 3. Кривые течения композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) при деформировании через капилляр длиной $l = 5$ мм (а) и $l = 30$ мм (б) при $t = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C .

Деформирование бинарной композиции через капилляр длиной 5 мм при температуре ниже 160°C и скорости сдвига более $\lg \gamma \dot{=} 2,0$ с⁻¹ сопровождается достижением критического сдвигового напряжения $\lg t = 5,3$ Па, что ограничивает температурную область экструзионной переработки.

Известно [17], что наличие низкомолекулярных органических компонентов способствует снижению показателя эффективной вязкости, что при переработке на высокоскоростном шнековом оборудовании требует корректировки температурных и скоростных режимов.

Введение ОМЦ, содержащей жировые и восковые примеси, из расчета получения композиции с соотношением компонентов, мас.% – ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10, способствует снижению показателя эффективной вязкости не менее, чем на 15%. Однако расположение зависимостей напряжений сдвига от скорости сдвига при температуре переработки 200°C отличается от зависимостей, которые были получены при температуре 160°C и 180°C, что отражено на рис. 4.

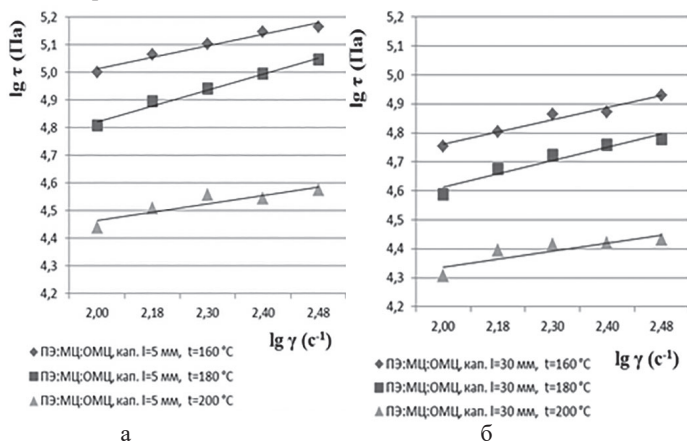


Рис. 4. Кривые течения композита ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%) при деформировании через капилляр длиной $l = 5$ мм (а) и $l = 30$ мм (б) при $t = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C

Из рис. 4 (а и б) видно, что при температуре 200°C снижается угол наклона кривых течения, при этом отмечается резкое падение

значений напряжений сдвига, что указывает на изменение механизма течения в капилляре независимо от его длины. Данное изменение характерно для «пробкового» течения, когда в материале при деформировании не наблюдается слоевого перемещения, а выпотеваяющие низкомолекулярные компоненты из ОМЦ выполняют роль смазки. Отсюда следует, что температурная область переработки бинарных композитов, содержащих ОМЦ, ограничена наличием низкокипящих примесей.

На рис. 5 представлены графические результаты коррекции Бэгли для композитов ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) и ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%), выполненные с помощью программного обеспечения CeastVIEW 5.94 4D.

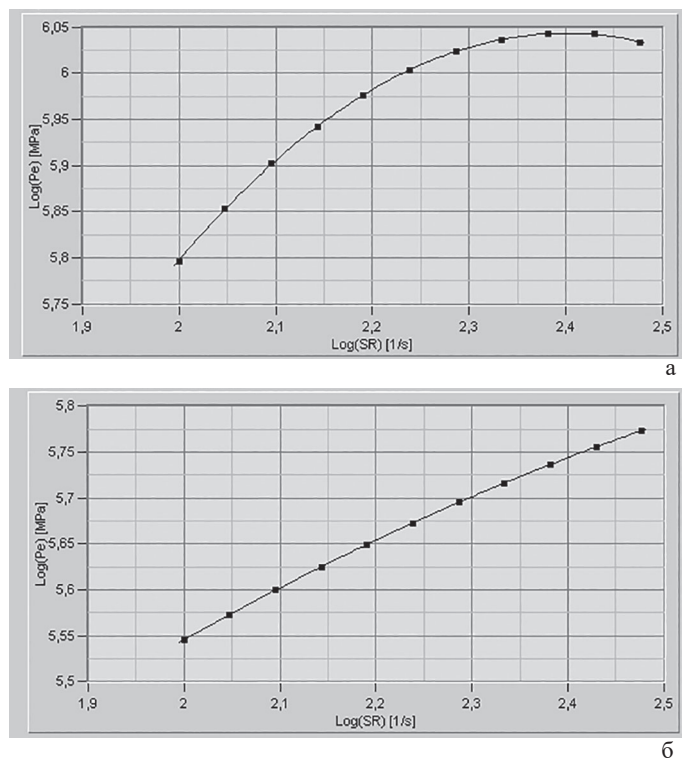


Рис. 5. Коррекция Бэгли: а) для бинарного композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%), б) для композита ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%).

С помощью программы Vizard получены коэффициенты уравнений, описывающих зависимости изменения истинного напряжения сдвига от скорости сдвига, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$, где $y = \lg(PE)$, $x = \lg(SR)$, описывающего зависимости изменения истинного напряжения от скорости сдвига.

Состав композита, мас.%	Коэффициенты уравнения		
	a_0	a_1	a_2
ПЭ:МЦ = 70:30	-2,8409	7,4054	-1,5432
ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10	3,4134	1,5399	-0,2370

Выводы

Исследовано реологическое поведение бинарных композитов на основе серийного полиэтилена марки ПВД 15803-020 с различным содержанием микроцеллюлозы марки Filtracell в широком диапазоне температур и скоростей сдвига при деформировании через капилляр диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм соответственно.

Устойчивый режим течения проявляется в температурной области от 160 до 200°C для композитов, содержащих микроцеллюлозу в количестве 30 мас.%, а ее частичная замена на отработанную микроцеллюлозу позволяет снизить показатель эффективной вязкости до 20%, но при этом верхний предел температурной области ограничен выпотеванием примесей (190°C).

Частичная замена в бинарной композиции микроцеллюлозы на отработанную микроцеллюлозу позволяет получить образцы с более высокими морфологическими характеристиками, что обусловлено идеальным распределением частиц жировых и восковых примесей на поверхности отработанной микроцеллюлозы, адсорбированных при очистке растительных масел.

С помощью программы Vizard получены зависимости изменения "истинного" напряжения сдвига от скорости сдвига, по которым возможно спрогнозировать изменение вязкости в условиях реальной переработки.

Литература

1. Касперович О.М., Яценко В.В., Лосик Е.С. Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов. Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. №4. С.142–144.
2. Щербинина Е. Производство древесно-полимерных композитов. ЛесПромИнформ. №5 (119), 2016 г.
3. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов. Пластические массы. 2017. №9–10. С.56–62.
4. В. В. Глухих, Н. М. Мухин, А. Е. Шкуро, Бурындин В. Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами: учебное пособие / Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. – 85 с.
5. Saba N., Jawaid M., Sultan M.T.H., Alothman O.Y. Green Biocomposites for Structural Applications. Green Energy and Technology. 2017. 1-27 p DOI 10.1007/978-3-319-49382-4_1
6. Гаврилова С.А. Биозагрузка Mutag BioChip для очистных сооружений. Экология производства. – 2018. №8.
7. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Шелкунова М.В., Дочкина Ю.Н., Протасов А.В. Модификация полиэтилена микроцеллюлозой для повышения его иммобилизационной способности. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2018, № 3. С. 23–29.
8. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики. Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 33–42.
9. Disha Mishra, Puja Khare, M. R. Das, Shilpa Mohanty, D. U. Bawan Kule, P. V. Ajaya Kumar. Characterization of crystalline cellulose extracted from distilled waste of cymbopogon winterianus // Cellulose Chem. Technol., 52(9–2), 9–17(2018)
10. Zeni M, Favero D, Pacheco K. Preparation of Microcellulose (Mcc) and Nanocellulose (Ncc) from Eucalyptus Kraft Ssp Pulp. Polym Sci. 2015, 1:1.
11. Студеникина Л., Попова Л., Корчагин В. Утилизация оксо-неустойчивых отходов в производстве полимерных композиций. Экология и промышленность России. 2019. №3. С.4–8. doi.org/10.18412/1816-0395-2019-3-4-8
12. Корчагин В.И., Студеникина Л.Н. Реологическое поведение высоконаполненного крахмалом полиэтилена. Фундаментальные исследования. 2012. №4. С.123–127.
13. Студеникина Л.Н. Получение высоконаполненного крахмалом полиэтилена с использованием модифицирующих добавок: диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06. Воронеж. гос. ун-т инж. технологий – Воронеж, 2012. – 159 с.
14. Bagdi K. Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties. Period. polytechn. Chem. Eng. 2007. 51, №2. С.76.
15. A. P. Mathew, W. Thielemans, A. Dufresne. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. J. Appl. Polym. Sci. – 2008. 109, №6. С.4065–4074.
16. Баймурзаев А.С., Студеникина Л.Н., Балакирева Н.А. Биоразлагаемые высоконаполненные композиции на основе полиэтилена. Экология и промышленность России. 2012. №3. С. 9–11. doi.org/10.18412/1816-0395-2012-3-9-11
17. Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В. Реологическое поведение прооксидантов на основе стеарата железа. Пластические массы. 2016. № 9–10. С.37–42.

Полимерные упаковочные материалы для пищевой промышленности: классификация, функции и требования (обзор)

Polymer packaging materials for foodstuffs: classification, functions and requirements

И.Ю. УХАРЦЕВА¹, Е.А. ЦВЕТКОВА², В.А. ГОЛЬДАДЕ^{2,3}

I.YU. UKHARTSEVA¹, E.A. TSVETKOVA², V.A. GOLDADE³

¹УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации»,

²УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины»

³Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель, Республика Беларусь

¹ Education Establishment «Belarus Trade and Economic University of Consumer's Cooperation», ²Education establishment «Francisk Skorina Gomel State University»

³V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS of Belarus, Gomel, Belarus

Охарактеризованы основные функции упаковки и требования к упаковочным материалам для пищевых продуктов. Представлена классификация современных полимерных упаковочных материалов, их свойства и области применения.

Ключевые слова: полимерные упаковочные материалы, требования, упаковки с измененной газовой атмосферой, «умные упаковки»

The main functions and requirements of packaging materials for foodstuffs are characterized. The classification of modern polymer packaging materials is discussed along with their properties and fields of their applications

Keywords: polymer packaging materials, requirements, packaging with a modified atmosphere, smart packaging

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-56-64

Научно-технический прогресс и расширение производства практически всех видов пищевой продукции вывели тароупаковочную индустрию на уровень ведущих мировых отраслей, которая стремительно развивается. Упаковка позволяет сократить потери продукции, гарантировать ее качество, увеличить сроки ее хранения, обеспечить доставку потребителю. Из обычного барьера между пищевым продуктом и окружающей средой упаковка все больше превращается в фактор производства. С ее помощью можно регулировать температуру продуктов в условиях микроволнового нагрева, создавать оптимальную газовую атмосферу внутри оболочки при хранении продуктов питания, направленно изменять состав продукта, используя биологически активные материалы с иммобилизованными ферментами.

В настоящее время годовое потребление упаковки на душу населения составляет в США \$300–350, в Японии – \$455, в Европе – \$400. По ряду макроэкономических показателей упаковка входит в число важнейших отраслей экономики некоторых стран. По данным Всемирной ассоциации упаковщиков, объем производства упаковки в мире составляет около 500 млрд долл. США. В развитых странах упаковочная отрасль по капиталовложениям опережает машиностроение [1].

Функции упаковки как основа ее конкурентных преимуществ и критериев выбора

В историческом плане первыми функциями упаковки были предохранение продуктов или изделий от порчи и обеспечение возможности их транспортировки с сохранением высокого качества. Однако упаковку следует рассматривать как систему взаимосвязи производителя, продавца и потребителя товаров, что предъявляет к упаковке целый ряд требований, выдвигается в процессе развития и совершенствования упаковочной индустрии [2].

Многофункциональность упаковки предопределяет необходимость знания специалистами свойств и способов переработки различных материалов в тару и упаковку, специфику защиты упакованного продукта от вредных внешних воздействий, что существенно, прежде всего, для продуктов питания. Различают несколько основных функций упаковки (рисунок 1).



Рис. 1. Основные функции упаковки.

Важной функцией, выполняемой упаковкой, является *рационализация*, которая заключается в экономии материальных и трудовых ресурсов при производстве упаковочных материалов, в рациональной организации операций упаковывания, хранения и реализации упакованной продукции.

Дозирующая функция. Стремительный прогресс упаковочной промышленности привел к ряду новых представлений об упаковке. Одно из них – возможность стандартизации количества содержимого в пакете. Единообразная система упаковки позволяет купить без дополнительного взвешивания в магазине 100–200 г масла, 125, 250, 500 или 900–1000 г молочных продуктов и т.д.

Потери пищевых продуктов из-за неудовлетворительной упаковки могут составлять от 3 до 15%, и они могут быть существенно сокращены за счет подбора соответствующей упаковки, способной в полной мере выполнять защитную функцию. Защитная функция характеризует способность упаковки обеспечивать защиту упаковываемой продукции от влияния климатических факторов, от повреждений и порчи при транспортировке и хранении, а также защиту окружающей среды и человека от негативного воздействия упакованной продукции (таблица 1).

Таблица 1. Влияние климатических факторов на свойства пищевых продуктов.

Климатический фактор	Вызываемый процесс	Изменение качества
Кислород воздуха	Окисление	Изменение цвета овощей и фруктов, разрушение эфирных масел, прогоркание жиров
Влага	Абсорбция, катализ	Образование комков, размягчение, гидролитическое прогоркание жиров, энзимологическая и микробиологическая порча.
Свет	Фото-деструкция	Разрушение чувствительных к свету витаминов А, Е, К, В ₂ , В ₆ , В ₁₂ , С. Обесцвечивание пищевых продуктов, окислительное прогоркание жиров.
Температура	Изменение скорости реакции	Повышение температуры на 10°C увеличивает скорость химических реакций в 2–3 раза и снижает срок хранения.

Использование модифицированной газовой среды при упаковывании в сочетании с охлаждением позволяет значительно увеличить срок хранения пищевого продукта. Термическая стерилизация или асептическое консервирование могут еще больше увеличить срок хранения, но в этом случае продукт претерпевает заметные изменения из-за теплового воздействия. При термической стерилизации, асептическом консервировании и применении модернизированной газовой среды упаковка должна служить барьером, защищающим продукт от возможного вторичного загрязнения микроорганизмами или утечки защитного газа в процессе хранения (рисунок 2) [3, 4].

Качество продукта

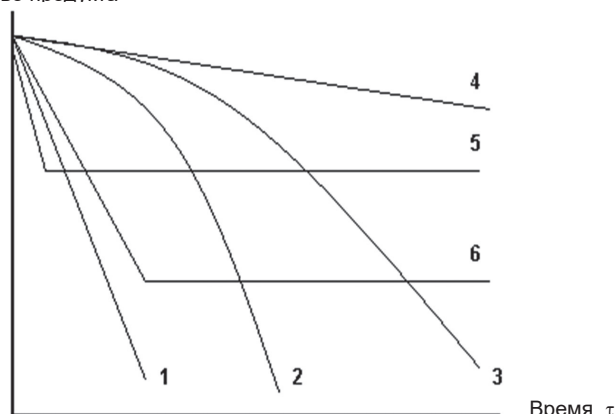


Рис. 2. Изменение качества скоропортящихся продуктов от времени хранения. 1 – при комнатной температуре на воздухе; 2 – при охлаждении в обычной атмосфере; 3 – при охлаждении в модифицированной газовой среде; 4 – при быстром замораживании; 5 – асептическое консервирование; 6 – термическая стерилизация.

Упаковка также является эффективным средством защиты продукта от механических повреждений, которые могут возникнуть во время его перевозки с предприятия-изготовителя на склад, хранения, распределения по торговой сети, продажи и по пути в дом потребителя [5, 6].

Транспортная функция предполагает оптимизацию конструкции упаковки с наиболее рациональным видом транспорта, маршрутом транспортировки и свойствами упаковываемого материала. Поскольку в большинстве случаев упакованный товар не может быть использован немедленно, упаковка должна обеспечивать сохранение всех его свойств в течение длительного времени. Современные материалы и технологии упаковки открывают широкие перспективы разработки и применения специальных методов увеличения сроков хранения продукции таких, как сублимация, охлаждение, стерилизация и т.п.

Функция хранения требует от конструкции упаковки простой и четкой маркировки, возможности штапелирования на стандартных поддонах и оптимального использования площади складских помещений при контроле качества упакованной продукции.

Выполняя *функцию маркетинга*, упаковка эффективно используется как средство продвижения товара на потребительский рынок. Представляя продукт, она должна быть, прежде всего, привлекательной за счет умелого дизайна и высокого качества полиграфического оформления. Сочетанием внешнего вида и содержащейся информации упаковка способствует его идентификации. Например, известные фирменные марки показывают отличительные свойства продукта, тем самым обеспечивают гарантии высокого качества, держат продукцию в центре внимания и помогают избежать путаницы с конкурентами.

Нормативно-законодательная функция является производной от других функций упаковки. Так, в процессе выполнения функции защиты и хранения сложился комплекс санитарно-гигиенических требований к упаковке. В настоящее время во многих странах существует специальное законодательство, строго регламентирующее предельное содержание в упаковочных материалах компонентов и примесей, которые могут мигрировать в продукт. Дозирующая функция неразрывно связана с привлечением к упаковке нормативного закона мер и весов. Для наиболее распространенных типов упаковки разработаны соответствующие технические нормативно-правовые акты (ТНПА).

Экологическую функцию упаковки можно рассматривать как научное и практическое направление рационального использования обществом упаковки в свете взаимодействия с окружающей средой. Решаются экологические проблемы использованной упаковки, например, увеличением объемов многооборотной потребительской тары; сбором и вторичной переработкой традиционными способами; использованием полимерных материалов, способных растворяться и в растворе подвергаться вторичной переработке; сжиганием с использованием фильтров и аппаратов, улавливающих вредные летучие продукты; разработкой и использованием съедобных и самодеструктирующих упаковочных материалов под действием микроорганизмов (биodeградация), ультрафиолетового излучения (фотодеградация) и воды (гидродеградация) [7–10].

В начале 1990-х гг. в ряде стран ЕС (Дания, Нидерланды, Германия, Австрия, Франция, Бельгия и др.) была предложена количественная оценка экологической чистоты упаковочных материалов – коэффициент загрязнения среды упаковкой – величина UBP (Umwelt Belastungspunkte). Показатель UBP во всех случаях оценивают в комплексе всех показателей, которые учитывают состав упаковки, её массу, возможность утилизации и т.д. Термин «зеленая упаковка», так называемая экологически чистая, легко утилизируемая или многооборотная упаковка, не засоряющая окружающую среду, присваивается упаковке в том случае, если ее UBP не превышает 20–30. Если же значение UBP больше 100–110, то упаковку признают экологически вредной и неприемлемой для использования. Показатель UBP отражает лишь экологическую характеристику упаковки и не устанавливает требований для ее окончательного выбора. Для различных категорий упаковки величина UBP колеблется в достаточно широких пределах [11].

Технологические мероприятия, способствующие уменьшению вредного влияния упаковки из полимерных материалов, приведены в таблице 3.

Информационная функция упаковки тесно связана с *маркетинговой функцией*. Кроме носителя информации упаковка должна выполнять еще и роль рекламы и способствовать сбыту продукта. Разумное использование цвета, графики, формы и текстуры помогает выполнять эту роль, привлекая внимание покупателя, вызывая в нем интерес и побуждая его купить продукт. Информация на упаковке должна отражать новизну продукта, его отличие от аналогов, подчеркивать его особенности и подлинность. Произвольная информация включает разнообразные элементы художественного оформления, рекламу и т.п. Обязательная информация регламентирована ТНПА на упаковываемый продукт.

В настоящее время применяют новые формы информации: звуковые сигналы, аромат, изменение цвета как интегрального показателя порчи продукта во времени и под действием температуры. В некоторых видах упаковки физико-химическая чувствительность ее материала дополнена электронной обработкой данных и представлением результатов на одноразовых дисплеях, дистанционно предупреждающих пользователей о нестабильности состояния упакованной продукции [12, 13].

Таблица 3. Технологические методы, обеспечивающие снижение вредного влияния полимерной упаковки на окружающую среду.

Техническое решение	Характеристика технического решения
Облегченная упаковка	Снижение массы упаковки за счет рациональной конструкции, применения новых и модифицирования существующих полимеров.
Упаковка «от сложного – к простому»	Замена многослойной упаковки однослойной, без нарушения эксплуатационных характеристик и области использования.
Упаковка универсального назначения	Создание и применение полимерной упаковки, которая после использования и удаления упакованной в нее продукции может повторно применяться по новому назначению (полимерные игрушки, подставки под светильники и др.).
Многофункциональная упаковка	Создание и применение упаковки, выполняющей не только механические и барьерные функции, но и обладающей способностью оказывать целенаправленное воздействие физической, химической или биологической природы на упакованную продукцию, а также реагировать на внешние воздействия, изменяя определенным образом свои свойства и функциональную активность.

Эстетическая функция связана с выразительностью и рациональностью форм упаковки, внешним дизайном, с четкостью и совершенством исполнения всех элементов упаковки: сочетания цветов, шрифта, эмблем, физической формы упаковки, ее устойчивости, ощущения в руке, способа легко открывать ее и распределять содержимое. Немаловажным элементом упаковки является стиль оформления, который связан с культурными, национальными традициями, уровнем художественной школы дизайнеров, графиков и художников.

Эксплуатационная функция предполагает удобство обращения с упаковкой в процессе сортировки, хранения, перемещения, сбыта и потребления.

Для выполнения каждой из перечисленных функций упаковка должна отвечать определенному комплексу требований и критериев. Анализ соответствия функций и требований к упаковке приведен в таблице 4.

Требования, предъявляемые к упаковочным материалам

Функциональные требования тесно связаны с основной функцией – защитой товара от внешних воздействий. К функциональным требованиям можно отнести газопроницаемость; термо- и холодостойкость; светостойкость; влажностойкость; коэффициент светопропускания; степень набухания; паропроницаемость; жиростойкость; ароматонепроницаемость и др.

Газопроницаемость пленок – это интегральная характеристика процесса, включающего стадии адсорбции частиц газа на поверхности пленки, диффузии газа в пленке, выделения частиц на противоположной стороне пленки и их десорбции с ее поверхности. Селективность газопроницаемости – свойство пленки пропускать различные газы с разной скоростью [13].

В пищевой промышленности требования к газоселективности упаковочных пленок определяются химической природой упакованной продукции (наличие жиров, кислотность), ее физическим

Таблица 4. Соответствие функций и требований к упаковке.

Функция упаковки		Требование к упаковке
Защитная	Транспортная, хранения	Теплостойкость, морозостойкость. Герметичность. Коррозионная и химическая стойкость. Защита от пыли. Сохранение массы. Негорючесть.
		Стабильность формы. Долговечность. Ударная прочность. Способность к амортизации ударов. Прочность при сжатии и разрыве
		Пригодность к штабелированию. Устойчивость при скольжении. Унификация
Эксплуатационная		Пригодность к автоматизированной обработке. Способность к групповой упаковке. Удобство в обращении. Легкость открывания. Способность повторно открываться.
Маркетинговая		Экономия пространства. Экономия площади. Экономичность.
	Информационная	Предоставление рекламы. Предоставление информации. Идентификационная способность. Индивидуальные способности
	Экологическая	Гигиеничность. Возможность повторного использования. Экологичность. Удобство утилизации

состоянием (жидкость, паста, хлопья, порошки) или необходимостью полной изоляции продуктов от окружающей среды. Селективную газопроницаемость пленок регулируют, формируя их из полимеров с разной гибкостью макромолекул, применяя наполнение и пластификацию, используя многослойные пленочные системы. Это позволяет защитить продукцию от увлажнения, охлаждения, действия УФ излучения, предотвратить улетучивание ароматических веществ, заражение продуктов микробами, обеспечить оптимальные параметры газообмена между объемом упаковки и окружающей средой. Наиболее информативными показателями работоспособности газоселективной упаковочной пленки являются константы ее проницаемости для трех газов – N_2 , O_2 , CO_2 [13].

Паропроницаемость характеризует количество водяного пара, прошедшего через единицу поверхности материала за единицу времени при заданной температуре и разности давлений по обе стороны образца. Используя данные определения паропроницаемости, можно определить общую пористость упаковочного материала и радиус пор.

Жиропроницаемость упаковочного материала характеризуют длительностью сквозного проникновения масла или жира через образец при заданной температуре. Если материалы образуют окрашенное пятно в течение 30 секунд, то они считаются непригодными для упаковки жирсодержащей пищевой продукции. Кроме того, при контакте такой продукции с упаковочным материалом могут иметь место сложные химические, физико-химические и биохимические превращения, в результате которых образуются соединения, неблагоприятно действующие на организм человека. Так, материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) непригодны для упаковки жирсодержащей пищевой продукции, поскольку присутствующие в ПЭНП окисленные фракции (с молекулярной массой около 600), мигрируя в контактирующий продукт, ускоряют процесс прогоркания жира с образованием продуктов окисления триглицеридов, негативно влияющих на метаболизм живого организма.

Из *барьерных свойств* также важным являются способность упаковочного материала препятствовать диффузии влаги. Например, при упаковывании свежего мяса необходимо обеспечить низкую паро- и водопроницаемость (для предотвращения потери влаги) и одновременно определенную газопроницаемость; соблюдение этого условия способствует сохранению окраски мяса. Оболочки для колбас должны обладать достаточной паро- и газопроницаемостью для проникновения паров воды и копильных газов и вместе с тем иметь достаточную механическую прочность во влажной среде при повышенной температуре. Материал для вакуумной упаковки продуктов должен иметь минимально возможную газопроницаемость. Особую сложность представляет выбор упаковки для свежих фруктов и овощей. С помощью упаковочного материала внутри емкости можно поддерживать определенный газовый состав, который обеспечит длительное хранение этой скоропортящейся продукции.

Термостойкость отражает возможность консервирования упакованного продукта термическим путем и разогрева в упаковке, а *холодостойкость* – возможность глубокого охлаждения продукта при хранении. Среди полимерных материалов высокой холодостойкостью отличаются полиэфир и полиэтилен. Высокую температуру лучше остальных материалов выдерживают полиэфир,

полипропилен и полиэтилен высокой плотности. Упаковочный материал также должен обеспечивать защиту от проникновения света и тепловых лучей.

Требования социального назначения характеризуют соответствие производством различных видов упаковки и упаковочных материалов потребностям общества в целом, отдельных групп населения, оптимальному ассортименту и объемам производства упаковываемого товара.

Требования к надежности выражаются в способности сохранять свои функции и свойства в течение определенного времени. За этот период упаковка должна обеспечивать сохранность товаров, а упаковка многократного использования сама должна обладать хорошей сохранностью. К требованиям надежности также можно отнести и прочностные характеристики, такие как предел прочности, удлинение при разрыве, стойкость к проколам и др.

При машинной упаковке большое значение имеет пригодность материалов к обработке, которую определяют с помощью измеряемых (коэффициент трения) и неизменяемых физических параметров (способность к восприятию печати, термической сварке, склеиванию).

Гигиенические требования обеспечивают безопасные условия для жизнедеятельности человека при его взаимодействии с упаковкой и упакованным в нее товаром. При выборе упаковочного материала для пищевой продукции в первую очередь следует обеспечить необходимый уровень санитарно-гигиенических характеристик. Согласно санитарно-гигиеническим требованиям, в состав упаковочного материала не должны входить высокотоксичные вещества, обладающие кумулятивными свойствами и специфическим действием на организм (канцерогенность, мутагенность, аллергенность и др.). Упаковочный материал не должен изменять органолептические и физиологические свойства продукции, выделять вредные вещества в количестве выше допустимого с гигиенической точки зрения уровня; а также не должен обладать проницаемостью для микроорганизмов или служить для них питательной средой. Для любого упаковочного материала обязательно наличие гигиенического заключения, подтверждающего его физиологическую безвредность для человека.

Экологические требования предусматривают отсутствие отрицательного воздействия на окружающую среду при производстве, транспортировании, хранении и эксплуатации упаковки, а также после ее функционального использования.

Требования безопасности являются основными при установлении качества упаковки, так как обеспечивают безопасность человека при использовании упаковки. Они прописаны в соответствующих государственных документах, например, в Законе «О защите прав потребителей». Требования безопасности включают величи-

ны ПДК (предельно допустимая концентрация); ДКМ (допустимые количества миграции); ОБУВ (ориентировочные безопасные уровни воздействия); класс опасности; хрупкость; устойчивость к растрескиванию при перепаде температур.

Антропометрические требования предусматривают соответствие упаковки размерам и форме руки человека. При разработке упаковки учитывается не только удобство и комфортность использования, но и ориентация на возрастную группу потребителей.

Психологические требования характеризуют соответствие упаковки психике человека, ее восприятию на подсознательном уровне.

Эстетические требования связаны с выразительностью и рациональностью форм упаковки, внешним дизайном, с четкостью и совершенством исполнения всех элементов упаковки, отсутствием дефектов.

Эргономические требования рассматриваются с точки зрения удобства использования упаковки, ее соответствия особенностям человеческого организма, обеспечения оптимальных условий использования упаковки и потребления товара. Эти требования подразделяют на гигиенические, антропометрические, физиологические и психофизиологические.

Кроме того, среди требований к упаковке можно выделить экономическую эффективность, которая определяется ее стоимостью, ценой эксплуатации и утилизации, а также ее патентоспособностью [11].

Полимерные упаковочные материалы

Среди различных материалов, применяемых для упаковывания пищевых продуктов, на первое место в мире стали выходить материалы на основе высокомолекулярных соединений.

Такие материалы эффективно защищают продукты от микробного поражения и влияния вредных факторов окружающей среды (свет, повышенные температура и влажность, кислород воздуха, механические и химические загрязнения и т.д.), что увеличивает сроки хранения изделий, сокращает количество отходов из-за порчи, особенно при транспортировке и реализации.

Анализ технологических особенностей получения упаковок, условий их эксплуатации, основных потребительских характеристик позволяет выделить основные классы полимерных упаковочных материалов:

- однослойные газопроницаемые пленки для кратковременного хранения пищевых продуктов;
- многослойные барьерные пленки для долгосрочного хранения, включая упаковки с измененной газовой атмосферой;
- полимерные пленки с активным наполнителем;
- «умные» упаковочные материалы.

В таблице 5 представлены свойства и назначение наиболее широко применяемых полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов [14–16, 20].

Таблица 5. Полимерные однослойные материалы для упаковки пищевых продуктов и их основные свойства.

Вид материала / Свойства
<i>Полиэтилен высокого (ПЭВД) и полиэтилен низкого (ПЭНД) давления</i> / Защищает от кислорода и влаги. Используется как одноразовая упаковка продуктов короткого срока хранения в пищевом производстве, розничной торговле, сетях «фаст-фуд», а также в сельском хозяйстве. Находясь в непосредственном контакте с продуктом, обеспечивает более длительное хранение продуктов, помогает сохранять их свойства, предотвращает быстрое высыхание, защищает от воздействий внешней среды и пропитывания посторонними запахами. При наполнении ПЭНП крахмалом может быть получен материал, представляющий интерес в качестве биоразрушаемого материала.
<i>Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП)</i> / Свойства ЛПЭНП являются промежуточными между свойствами ПЭНП и ПЭВП. Основными преимуществами ЛПЭНП, по сравнению с ПЭНП, являются: более высокая химическая стойкость; более высокие эксплуатационные характеристики как при низких, так и при высоких температурах; большая устойчивость к растрескиванию; повышенная стойкость к проколу и раздиру. ЛПЭНП применяется для производства непроницаемых растягивающихся и усадочных пленок с низкой проницаемостью.
<i>Скин-пленка (skin)</i> / Пленка из ПЭ с термоклеевым слоем. Отличные оптические и механические свойства, защита от пыли и влаги. Применяется для упаковки на картон и как аналог блистерной упаковки.
<i>Поливинилхлорид (полихлорвинил, винил, вестолит, хосталит, виннол, корвик, сикрон, джеон, ниппеон, сумилит, луковил, хелвик, норвик и др.) (ПВХ)</i> / «Дышащая пленка» используется в качестве одноразовой упаковки продуктов длительного срока хранения. Пленка из ПВХ обладает всеми преимуществами пленок из полиэтилена, но с улучшенными характеристиками. Плюс ко всему прочему эти пленки обладают «барьерным» эффектом, т.е. возможностью пропускания составляющих воздуха (водяного пара, углекислого газа) наружу и кислорода внутрь. Благодаря этому свойству обеспечивается «дыхание» продуктов – поддержание микроклимата внутри упаковки и, соответственно, длительное сохранение продуктов.
<i>ПП – неориентированный полипропилен</i> / Характеризуется стойкостью к повреждениям и отличной свариваемостью, способностью к нанесению любых видов печати, безопасен при контакте с пищевыми продуктами. Прочность при растяжении – до 30 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 400%, паропроницаемость не более 2 г/м ² /24ч, газопроницаемость по кислороду не более 10 ⁻⁸ м ² Па·1с ⁻¹ , стойкость к проколу не менее 8 МПа. В случае необходимости физико-химические свойства материала могут быть скорректированы путем использования соответствующих модифицирующих добавок. Методом экструзии из полипропилена получают тонкие плёнки, волокна и нити. Полипропиленовая плёнка применяется для термоформования одноразовой посуды и упаковки

Таблица 5. Полимерные однослойные материалы для упаковки пищевых продуктов и их основные свойства. Продолжение.

Вид материала / Свойства
<i>СПП-Cast (поливной) неориентированный полипропилен</i> / Обладает высокой механической прочностью, высокой прозрачностью, блеском, превосходным внешним видом, повышенной стойкостью к кислотам и жирам, способностью к термической сварке, к металлизации и нанесению любых видов печати. Благодаря высокой термической прочности полипропилена упакованные продукты можно стерилизовать в пленке толщиной от 30 до 40 мкм, что позволяет избежать использования консервантов. На пленку можно нанести микроперфорацию, что дает возможность упаковывать продукцию в горячем виде. Также применяется для ламинирования пленок, изготовления гибких упаковочных материалов.
<i>БОПП – двухосно ориентированный (биаксиально ориентированный) полипропилен</i> / Обладает высокой прозрачностью, блеском и прекрасным внешним видом, высокой эластичностью и прочностью на разрыв, отличными барьерными свойствами на паро- и газопроницаемость и к посторонним запахам. Специальный слой сополимера, нанесенный методом соэкструзии, обеспечивает отличную способность к сварке. Применяется для флексографской печати, ламинирования, изготовления декоративной обертки, для производства гибких упаковочных материалов для пищевой продукции.
<i>ПС – Полистирол (бакелит, вестирон, стирон, фостарен, эдистер)</i> / Обладает высокой стабильностью размеров, жесткостью и прозрачностью. Это один из самых распространенных пластиков, в первую очередь, благодаря его низкой цене. Это относительно легковесный полимер, в то же время – стабильный и легкообрабатываемый материал. Полистирол легко формуется и окрашивается, хорошо обрабатывается механическими способами и хорошо склеивается. Обладает низким влагопоглощением, высокой влагостойкостью и морозостойкостью (до минус 40°C), отличается стойкостью к кислотам и щелочам. Полистирольная пленка применяется на фасовочных автоматах для упаковки молочных и других пищевых продуктов, для изготовления подложек для конфет, одноразовой посуды, blisterной упаковки и прочей продукции.
<i>ОПС – Одноосно ориентированный полистирол</i> / Изготавливают термоусадочные ориентированные в поперечном направлении пленки со степенью усадки 70%. Пленки имеют высокую прозрачность, высокий глянец, в среднем на 35% экономичнее в применении по сравнению с традиционными материалами, имеют хорошую адгезию при запечатывании, экологичность, антистатичность, технологичность, возможность переработки отходов. Применение: Sleeve-этикетка, колпак для упаковки вина и пр.
<i>БОПС – Двухосно ориентированный (биаксиально ориентированный) полистирол</i> / При толщине 25–100 мкм обладает высокой прозрачностью, хорошей адгезией при запечатывании, экологичностью, антистатичен, технологичен, возможна переработка отходов. Из ориентированной ПС пленки методом термоформования получают изделия сложной конфигурации. Ориентированный ПС толщиной менее 75 мкм используют для «окошек» в картонных упаковочных коробках. Более толстые пленки используются для получения стаканчиков для торговых автоматов, подносов для фасованного свежего мяса (чтобы при покупке видеть обе стороны упакованного продукта). Также его применяют для изготовления упаковки конфет, контейнеров, блистеров, корексов.
<i>Ударопрочный полистирол (УПС)</i> / Превосходный материал для получения различных изделий методом термоформования. Вспененный полистирол обладает высокой жиростойкостью, является прекрасным теплоизолятором. Применяется для изготовления различных упаковочных изделий методом термоформования (прокладки в ящики для яблок, коробочки для фасовки яиц, подносы и лотки для расфасовки свежего мяса, рыбы, чипсов и т.д.).
<i>АБС-пластик</i> / Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола. Его свойства варьируются в широких пределах в зависимости от состава композиции и метода производства. АБС пластик имеет более высокую ударную вязкость, химическую стойкость и пластичность, чем УПС. Применяется для изготовления банок и подносов.
<i>БОПА (Biaxial) – двухосно ориентированный (биаксиально ориентированный) полиамид</i> / Барьерная пленка из двухосно-ориентированного полиамида. Превосходная механическая прочность, высокие барьерные свойства, широкий интервал допустимых температур. Применяется для упаковывания вареных колбасных изделий.
<i>Стрейч-пленка (стрейч, stretch) (ПВХ, ПЭВД, линейный ПЭВД)</i> / Основные свойства стрейч-пленки – высокая растяжимость; стойкость к проколу, защищает от повреждений, загрязнения; высокая прозрачность; способность слоев пленки при соприкосновении прилипать друг к другу. Применяется для упаковывания пищевых продуктов в супер- и гипермаркетах.
<i>Пленки с «твист-эффектом» (ПЭ, Полифан, Хайкор, ПВХ, БОПП)</i> / Основное свойство твист-пленок – сохранять скрученное состояние, т.е. «хорошую память» – твист эффект (это важно, например, при упаковке конфет). Пленка термосваривается, металлизирована и ламинируется, имеет хороший блеск, дает продуктам привлекательную форму, хорошо держит печать и имеет хорошие барьерные свойства.
<i>Термоусадочная (ПВХ, ПЭВД, ОПС, ЛПЭУНП, ПЭТ) пленка</i> / Основные свойства термоусадочной пленки – способность сокращаться под действием температуры и принимать форму упакованного изделия; высокая прозрачность и хороший блеск; высокая прочность; защита продукции от воздействия окружающей среды. Перфорированные термоусадочные пленки используются для упаковки хлебобулочных изделий.
<i>ПЭТ – полиэтилентерефталат (сложный полиэфир, выпускается в странах СНГ под названием лавсан, за рубежом – майлар, терилен)</i> / Обладает высокой прочностью, высокими барьерными свойствами и температурной стойкостью, сохраняет аромат продукта. Паро- и газопроницаемость ПЭТ низкая и имеет приблизительно тот же порядок, что и у ПЭНП. Проницаемость к газам и запахам такая же низкая, как и у ПЭНП. Изделия из ПЭТ стойки к маслам и жирам. Типы: прозрачная, металлизированная, с коронарной и химической активацией поверхности. Применяется для производства упаковки из многослойных пленок на основе ПЭТ, ламинирования и металлизации и производства вакуумной упаковки.
<i>Целлофан</i> / Прозрачный пленочный материал, получаемый из вискозы. Целлофан в настоящее время изредка используется как упаковочный материал в виде внешней прозрачной пленки, а также для упаковки дорогих сортов пищевых продуктов, кондитерских товаров, для изготовления оболочки для колбас и сыров, мясомолочных продуктов. При этом сегодня в этой сфере в основном используются двухосно ориентированные полипропиленовые пленки, визуально имеющие аналогичные свойства. Однако эти пленки не обладают главным полезным качеством целлофана – влагопроницаемостью. Целлофановые изделия в природной среде разрушаются, разлагаются значительно быстрее, чем изделия из полиэтилена и лавсана, поэтому не угрожают окружающей среде.

Наиболее перспективно использование многослойной упаковки из полимерных материалов, содержащей непроницаемые для различных веществ барьерные слои, использование которых практически исключает попадание нежелательных веществ в упакованный продукт. Это *комбинированные и многослойные материалы*. Широта применения данных материалов объясняется практически неограниченными возможностями варьирования их свойств за счет выбора состава композиционного материала, установления порядка чередования слоев, обеспечения необходимого уровня адгезионного взаимодействия между слоями и выбора оптимальной технологии и

оборудования для получения конкретного материала. Структура композиционного упаковочного материала определяется его функциональным назначением (рисунок 3). Внешний слой (субстрат) осуществляет защиту от внешнего воздействия, а также служит основой для нанесения красочной печати. Обычно это двухосно ориентированные полиэфирные, полипропиленовые или полиамидные пленки, бумага, картон. Внутренний слой обеспечивает герметизацию упаковки. Средний или внешний слой обеспечивают барьерные свойства [18]. В таблице 6 представлены наиболее распространенные барьерные упаковочные материалы [19].

Таблица 6. Барьерные упаковочные материалы для пищевых продуктов.

Вид материала / Свойства
<i>Целлофан-ПЭ – это вискотен, метатен, целотен, целлоглас-РЕ, ламитен, ПЦ-2, ПЦ-4 и др. / Сочетает в себе прочность и газонепроницаемость целлофана с паронепроницаемостью, водостойкостью и способностью к термической сварке ПЭ.</i>
<i>Двухслойный материал ПЭТ/ПЭ (майлар-РЕ, хостафан-РЕ, терфан-РЕ, майлотен, скотчпак, экструзестер) / Пленки этого типа имеют ряд преимуществ перед целлофан-ПЭ. Они прочнее, адгезионная прочность их выше, они влагоустойчивы, пригодны для эксплуатации в широком температурном интервале (от минус 70 до плюс 100°С), а при использовании ПЭНД в качестве внутреннего слоя – даже до 120 °С. ПЭТ/ПЭ пригоден для горячей фасовки при температуре до 100°С (асептической фасовки). Материал обладает низкой аромато-, паро- и газопроницаемостью и высокой жиростойкостью, термосвариваемый в пределах 140–180°С. Пригоден для использования в автоматах вертикального и горизонтального типа с температурой фасовки до 40°С и для использования в технологии «Doу-rack». Применяется для упаковки кофе, чая, соусов, майонеза, кетчупов, замороженных мясопродуктов (пельмени, клецки и т.д.), пищевых ингредиентов, блюд быстрого приготовления (специи, снеки) и т.д.</i>
<i>ПП/ПЭ – Двухслойная соэкструзионная пленка полипропилен-полиэтилен / Удачно сочетает положительные качества полипропиленовых пленок (блеск, прозрачность, жиростойкость и др.) и полиэтиленовых пленок (морозостойкость и пр.). Характеризуется прекрасным внешним видом, хорошей прозрачностью, блеском, стойкостью к повреждениям и отличной свариваемостью, повышенной морозостойкостью. Прочность при растяжении – до 25 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 400%, паропроницаемость не более 2 г/м²/24ч, газопроницаемость по кислороду не более 5·10⁻⁸ м²Па·с⁻¹, стойкость к проколу не менее 8 МПа. В случае необходимости физико-химические свойства пленки могут быть скорректированы путем использования соответствующих модифицирующих добавок. Применяется для упаковывания различных пищевых продуктов.</i>
<i>Двухслойная пленка ПА/ПЭ (алкорон, комбитен, экструамид) / Используется для изготовления пленок, пригодных для упаковывания пищевых продуктов в вакууме. Другие пленки на основе полиамида, например, ПА-ПП выдерживают нагревание до 135°С.</i>
<i>Двухслойный материал БОПП/ПЭ / Материал обладает низкой паро- и газопроницаемостью, высокой стойкостью к низким температурам и точечному проколу, обладает хорошей термосвариваемостью при температуре 120–160°С. Применяется для упаковки замороженных продуктов невысокой жирности, кондитерских изделий, муки, сахара, крупяных изделий, сухого молока, макаронных изделий, готовых завтраков. Пригоден для использования на автоматах вертикального и горизонтального типов фасовки продуктов при температуре до 40°С.</i>
<i>Созэкструзионная полиэтиленовая (ПЭ) пленка / Созэкструзионная трехслойная полиэтиленовая пленка (возможны различные сочетания ПЭВД и ПЭНД). Данную пленку отличают повышенные оптические свойства. Также существенно увеличивается прочность пленки на разрыв, растяжение и прокол. Трехслойная структура позволяет достигнуть оптимальных технологических и эксплуатационных свойств пленки при минимизации ее себестоимости.</i>
<i>Трехслойная пленка ПЭ-ПА-ПЭ / Может подвергаться глубокой вытяжке до 180% при толщине исходного материала до 300 мкм. Использование поливинилиденхлорида (ПВДХ) в качестве барьерного слоя в трехслойном материале ПА-ПВДХ-ПЭ позволяет получать упаковочную пленку с повышенными защитными свойствами. Применяется для упаковывания продуктов в вакууме.</i>
<i>Материал БОПП/фольга/БОПП / Обладает жиростойкостью, пригоден для использования на упаковочных автоматах горизонтального и вертикального типов. Применяется для упаковки кондитерских изделий, бакалеи, готовых завтраков, орехов, замороженных продуктов (пельмени), кофе, чая, хлебобулочных изделий.</i>
<i>Материал «Триплекс» ПЭТ/фольга/ПЭ / Стоек к воздействию температур до 105°С, что обеспечивает возможность упаковки при горячей фасовке. Материал также обладает высокой прочностью и герметичностью сварного шва, высокими барьерными свойствами по газопроницаемости, влагостойкости и устойчивости к посторонним запахам; дает защиту от солнечного света, а, следовательно, обеспечивает более длительное хранение упакованного продукта; обладает высокой прочностью, жесткостью и стойкостью к проколу; может применяться в качестве асептической упаковки; обладает стабильной формой упаковки. Применяется для упаковки продуктов длительного хранения, обладающих высокой жирностью, пищевых ингредиентов, детского питания, кофе, чая, кетчупа, соков, сухого молока, специй, блюд быстрого приготовления и др.</i>
<i>Трехслойные упаковочные материалы БОПП/А/ фольга/ПЭ или ПП / Обладают высокими барьерными свойствами по газопроницаемости; высокой влагостойкостью; высокой стойкостью к посторонним запахам; защитой от солнечного света; высокой прочностью, жесткостью и стойкостью к проколу; стабильной формой упаковки; высокой прочностью и герметичностью сварного шва. Применяются для упаковывания чая, кофе, сухих напитков и другой продукции, хранение которой требует особых условий.</i>
<i>Трехслойные упаковочные материалы БОПП/ПЭТ-мет. или БОПП/ПЭ (или ПП-мет.) / Обладают высокими барьерными свойствами по газопроницаемости, высокими влагостойкостью, устойчивостью к посторонним запахам; высокими прочностными характеристиками упаковки и великолепным внешним видом. Упаковывают в такие материалы сухие напитки (кофе, чай), сублимированные продукты, специи. В этом случае применяют следующие типы упаковки: мини-упаковка типа Sachet (порционная упаковка); стоячие пакеты типа Doу-rack; вакуумная упаковка для кофе; пакеты типа Flow-rack (вертикальная фасовка на VFFS автоматах) [18].</i>
<i>Ламинированная бумага / Комбинированный материал, состоящий из бумаги-основы и нанесенного на нее полимерного слоя – ПЭ, ПП, и т.д. Сочетая в себе свойства двух материалов – бумаги и полимерного слоя, ламинированная бумага является качественной упаковкой для многих видов товаров: сливочного масла, маргарина, мороженого, изделий из творога. Возможно нанесение печати и упаковка продукции на автоматах без термосварки. Типы ламинированной бумаги: бумага/ПЭ, бумага/ПП, ОПП/ОПП/бумага, бумага/ПЭВД, бумага/А/ ПЭВД и т.д.</i>
<i>Ламинированные пленки (материалы) / Многослойные комбинированные материалы производятся на основе различных полимерных пленок (ПП, ПЭ, ПА, ПЭТ и др.), алюминиевой фольги и бумаги. Такие материалы имеют важные преимущества перед широко распространенными в качестве упаковки обычными пленочными материалами с печатью, благодаря длительному сроку хранения упаковочной продукции; высоким механическим свойствам; межслойной печати, защищенной от повреждений; улучшенному внешнему виду упаковки. В зависимости от необходимых барьерных свойств, производитель подбирает оптимальный состав композиционных материалов, в некоторых случаях используется металлизация, покрытие термолаком и другие виды покрытий. Ламинированные материалы производятся в следующих сочетаниях: ПП/ПЭ, ПП/БОПП, БОПП/ПЭ, БОПП/ПЭТ и др.</i>
<i>Вакуумные пленки / Многослойные пленки, обладающие высокими барьерными свойствами, низкой газонепроницаемостью, сохраняют внешний вид свежих продуктов, значительно продлевают сроки хранения, предотвращают запотевание, выдерживают высокие и низкие температурные режимы. Используются для вакуумной упаковки мясных и рыбных продуктов, колбас, полуфабрикатов, овощей и т.д. Существуют различные разновидности вакуумных пленок, свойства которых зависят от количества и типов слоев и добавок, применяемых при производстве пленки. Примеры: ПЭ/ПА/ЕVОН/ПА/ПЭ, ПЭ/ПА/ПЭ, ПА/ПЭ/ПЭ, ПЭТ/ПЭ, ПВХ/ПЭ, ОПА/ПЭ и др.</i>

Как однослойные, так и многослойные упаковочные материалы могут быть голографическими. За счет высокого уровня яркости и блеска они придают эстетические свойства различной продукции, неординарные оптические эффекты. Применяются такие материалы для «холодного» и «горячего» ламинирования, для изготовления голографического картона, бумаги, самоклеящихся материалов. Голографические пленки бывают прозрачные и металлизированные.

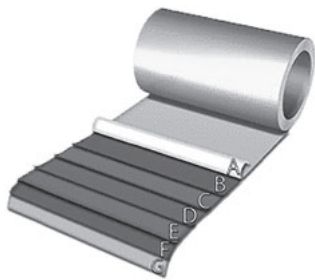


Рис. 3. Структура многослойного упаковочного материала.

Комбинированные материалы маркируют следующим образом (таблица 7).

Таблица 7. Международная маркировка различных комбинированных упаковочных материалов.

Упаковочный материал	Буквенное обозначение	Цифровой код
Бумага и картон/пластик	PAP/PE	81
Бумага и картон/пластик/алюминий	PAP/PE/ALU	84
Бумага и картон/пластик/алюминий/белая жесь	PAP/PE/ALU/SN	85
Пластик/алюминий	PE/ALU	90
Пластик/белая жесь	PE/SN	91
Пластик/различные металлы	PE/Me	92
Стекло/пластик	GLASS/PE	95

На биохимические процессы, происходящие внутри пищевого продукта, и его сохранность, несомненно, влияет состав газовой среды внутри упаковки, определяющей взаимодействие между средой внутри упаковки, упакованным продуктом и внешней средой через стенки упаковки.

Исходя из задач, которые возникают при хранении тех или иных пищевых продуктов, существует несколько разновидностей упаковки с измененной газовой атмосферой [21].

Упаковка с модифицированной газовой средой (modified atmosphere packaging – MAP). При использовании технологии MAP измененный состав газовой атмосферы в упаковке задерживает рост микроорганизмов, способствующих гниению, и замедляет порчу пищевых продуктов. Это значительно продлевает срок годности скоропортящихся продуктов в различных условиях хранения; позволяет сократить или полностью исключить применение консервантов; минимизировать возврат просроченных продуктов, а также расширить географию продаж; снизить влагообмен с окружающей средой; производить принципиально новый продукт с сохранением его первоначального цвета; упаковывать продукты в привлекательную упаковку без нарушения целостности упакованного продукта [3, 22].

Вакуумированная упаковка (vacuum packaging – VP) широко применяется для таких товаров, как нарезанные вяленые продукты из мяса, твердый сыр и молотый кофе. Двухкамерная вакуумная упаковка для мяса на основе мягких пленок обеспечивает сухое хранение в закрытой упаковке.

Изобарическая упаковка (isobaric packaging – IP). Внутри изобарической упаковки поддерживается давление, близкое к атмосферному. Для получения желаемой атмосферы в свободном пространстве над продуктом применяют механическую замену воздуха газом или смесью газов, формирование атмосферы в упаковке пассивным способом, используя выделения самого продукта и селективные свойства пленочного материала, формирование атмосферы активным способом с применением поглотителей кислорода и комбинацией различных способов.

Газонаполненная упаковка (gas packaging – GP) чаще всего производится путем механической замены воздуха газом или смесью

газов. Для обозначения такой смеси газов используют термин «газовый коктейль» (gas cocktail).

Упаковка с контролируемой газовой атмосферой (controlled atmosphere packaging – CAP). Этот термин часто используется как синоним MAP. Однако такое понятие не совсем корректно, т.к. крайне сложно контролировать атмосферу в упаковке, которая уже заварена и герметизирована. Тем не менее, появилось новое поколение пленочной упаковки, внутри которой формируется и поддерживается пассивным либо активным способом искусственная атмосфера. Формирование атмосферы в упаковке пассивным способом чаще всего производится при использовании выделений самого продукта. Так, например, овощи и фрукты после сборки урожая продолжают «дышать», поглощая кислород, выделяя углекислый газ и водяной пар. Если способность продукта к «дыханию» точно соотносить с проницаемостью упаковочной пленки, то можно пассивным способом создать благоприятную модифицированную атмосферу внутри упаковки, уравновесив концентрацию кислорода и углекислого газа. Формирование атмосферы в упаковке активным способом осуществляют путем введения определенных добавок в упаковочную пленку или в упаковку для изменения состава газовой фазы над продуктом и увеличения срока его хранения. К таким добавкам относятся поглотители кислорода, поглотители/выделители углекислого газа, выделители этанола, поглотители этилена и др.

Упаковка с саморегулируемой газовой атмосферой (self-control gas atmosphere packaging – SGAP, как правило, используется для свежих продуктов: зелени, овощей и фруктов. Газовая среда может установиться за счет метаболизма необработанного продукта и использования селективных пленочных материалов. Равновесная модифицированная атмосфера замедляет созревание и размягчение овощей, разрушение хлорофилла, уменьшает микробную порчу и ферментативное чернение продукта. При хранении плодово-овощной продукции в такой среде используют одно- и многослойные пленки на основе эластомеров, ацетилцеллюлозы, сополимеров этилена и др. Для продуктов с большой физиологической активностью, высоким уровнем поглощения и выделения (спаржа, шпинат, сельдерей, стручковая фасоль, горох, грибы и ягоды) применяют пленку с микроперфорациями 20–100 мкм.

Упаковка с активно регулируемой газовой атмосферой (actively-control gas atmosphere packaging – AGAP) способна регулировать состав газовой атмосферы внутри себя, используя активные добавки, которые находятся в упаковке, либо вводятся непосредственно в матрицу полимерного материала, из которого изготавливается пленка, либо наносятся на внутреннюю поверхность упаковки. Активная модификация газовой фазы над продуктом увеличивает сроки его годности и сводит к минимуму миграцию добавок в пищевой продукт. К активным добавкам относятся поглотители кислорода и других газов, поглотители влаги, выделители углекислого газа, этанола, pH-контроллеры, поглотители и контроллеры запахов, адсорбенты-очистители, антимикробные добавки, поглотители активной части солнечного спектра и др. Такие добавки успешно разрабатываются такими известными компаниями как DuPont, Alcan Packaging, Eastman Chemical, Toppan Printing и др. [1, 21].

Несомненный интерес представляет создание полимерных упаковочных материалов с антимикробной активностью. Создан упаковочный материал для сохранения свежести пищевых продуктов, содержащий пористый слой из природных и синтетических полимеров, пропитанный экстрактом растительного сырья, включающего цветы липы, листья подорожника, гвоздику, имбирь, и обладающий антимикробными, влагорегулирующими, запахо-сохраняющими свойствами. Для подавления роста патогенных микроорганизмов и повышения сроков хранения колбасных изделий, сыров, свежего и переработанного мяса, рыбной продукции, фруктов и овощей разработан упаковочный материал, содержащий экстракт бересты [23].

Таким образом, различные материалы – однослойные, многослойные и комбинированные – позволяют максимально защитить продукт от порчи и продлить срок его хранения (таблица 8).

В настоящее время упаковочная отрасль интенсивно развивается и разрабатываются новые виды упаковочных материалов, в том числе и так называемые «умные упаковки» [1].

Таблица 8. Виды защиты и типы упаковочных материалов для некоторых пищевых продуктов [1].

Пищевой продукт	Вид защиты	Тип упаковочного материала
Гигроскопические и сыпучие (соль, сахар и др.)	Защита от увлажнения.	Бумага с полиэтиленовым покрытием, тканевые мешки с полиэтиленовым вкладышем. Бумага-фольга-полиэтилен (порционная упаковка для длительного хранения в жестких условиях).
Продукты сублимационной сушки (креветки, овощи, фрукты, ягоды и др.)	Защита от влаги, кислорода, света, посторонних запахов, желательна в атмосфере инертного или защитного газа.	Непрозрачные многослойные ламинаты, содержащие алюминиевую фольгу или слои металлизированных полимерных пленок.
Пряности, приправы (перец, корица, гвоздика и др.)	Защита от потери ароматических веществ и от окисления летучих органических соединений.	Ламинаты типа ОПП-ПВДХ или ОПП-ПП (для краткосрочного хранения). Ламинаты, содержащие алюминиевую фольгу или металлизированные полимерные слои.
Рыбная или мясная кулинария, колбасы, сыр	Защита от всех факторов внешней среды (в том числе от микроорганизмов). Среда – инертный или защитный газ.	Барьерные ламинаты, содержащие алюминиевую фольгу. Если предусмотрен разогрев в упаковке, то вместо фольги используют сополимеры EVON или ПВДХ.
Замороженные готовые	Защита от влагообмена, действия кислорода. Обеспечение прозрачности (для микроволнового разогрева). Морозостойкость.	Картонные лотки с полимерным покрытием, лотки из кристаллического ПЭТФ, пакеты из полимерных комбинированных пленок.
Консервы, стерилизованные при температуре выше 100°C	Обеспечение максимальной герметичности, термостойкость не ниже 120–125°C.	Ламинаты с максимально возможными барьерными свойствами, содержащие алюминиевую фольгу. В случае разогрева продукта в микроволновой печи в ламинаты вместо фольги вводят слои EVON или другого высокобарьерного полимера.

Криогенная упаковка способна замораживать продукты. Для изготовления такой упаковки используют материалы, обладающие высокими физико-механическими показателями, особенно прочностью к проколам, и морозостойкостью.

«Медицинская» упаковка. Введенная в полимерную пленку белковая добавка при контакте с молоком или молочными продуктами, содержащими повышенное количество холестерина, поглощает его. Продукт из такой упаковки не представляет холестериновой угрозы для человеческого организма, что аналогично принятию лекарств, но значительно приятнее и безопаснее для здоровья.

Саморазогреваемая упаковка служит для нагрева содержимого. При этом упаковку подключают к обычной электрической розетке. При этом возникает непрерывная цепочечная структура, необходимая для прохождения электрического тока. Агентством KIAN (г. Новосибирск, Россия) разработан концепт самонагревающейся упаковки для яиц Gogol Mogol. Для приготовления яйца всмятку требуется сорвать специальную защитную ленту, чтобы активировать процесс нагрева с помощью особого вещества.

Для изготовления таких материалов в полимеры вводят дисперсные наполнители: технический углерод (сажу), графит, углеродные волокна или металлы.

Пленки с использованием радиочастотной идентификации RFID (radio frequency identification). Устройство RFID состоит из микрочипа размером < 1 мм, присоединенного к антенне, передающей информацию при попадании в поле RFID-сканера (рисунк 4). Метку с излучением, например, 13,56 МГц, можно прочитать на расстоянии четверти метра, а 915-мегагерцевый значок «виден» за три метра. RFID-технология недорога и может быть с высокой эффективностью использована для контроля за упакованным товаром [24].

Данные, передаваемые RFID, базируются на сигналах, поступающих от элементов упаковки, которые выполняют функции сенсоров – термохромных, фотоэлектрохимических, жидкокристаллических и др. В системе RFID реализована современная тенденция материаловедения, получившая название сенсорной революции [25, 26].

Развитие системы RFID позволяет ввести в интернет сведения обо всех упакованных товарах без ограничений во времени и пространстве. RFID может являться своеобразным «паспортом» продукта, доказательством его качества и «легального» происхождения [11]. Применение RFID-технологии для маркирования товаров принято Евросоюзом в 2004 г.

Интеллектуальная упаковка (Smart Package) на основе нанотехнологий сохраняет целостность продукта и предохраняет пищу от



Рис. 4. Принцип действия устройства RFID.

порчи, улучшает свойства продукта, активно реагирует на изменения в самом продукте или окружающей его среде, дает потребителю информацию о продукте, об истории продукта или его текущем состоянии, помогает вскрыть продукт и сообщает о целостности крышки, подтверждает аутентичность продукта и даже препятствует его хищению.

«Умные» упаковочные пленки уступают по точности и полноте информации традиционным сенсорам (термисторам, фотодетекторам, цифровым камерам и т.п.), но превосходят их по multifunctionality и технологичности применения в упаковках [11].

Заключение

Таким образом, современные полимерные упаковочные материалы для пищевых продуктов – это multifunctional системы, к которым предъявляются серьезные требования, позволяющие надежно защитить продукт от вредных факторов окружающей среды и выгодно представить его потребителю. Подобно заметным великим изобретениям *полимерная упаковка* значительно изменила нашу жизнь. Она составляет перспективную область инвестиционных вложений капитала с минимальным риском, поскольку мировой опыт развития упаковочной индустрии ясно определил тенденции развития в направлении активного воздействия упаковки на стабильность структуры и свойств упакованной продукции, несмотря на наличие экологических проблем при утилизации использованной упаковки.

Литература

1. Ухарцева, И.Ю. Современная упаковка для пищевых продуктов / И. Ухарцева, Ж. Кадолич, Е. Цветкова // Тара и упаковка. – 2016, №2. – С. 18–23.
2. Черданцева, А.А. Технология упаковочного производства: конспект лекций для студентов специальности 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства» / А.А. Черданцева – Кемерово: ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности», 2008. – 110 с.
3. Куприянов, М. Модифицированная газовая среда: современный взгляд на упаковку, технолога-консультанта ООО «Март Трейдинг» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.advertology.ru/article27810.htm>.
4. Технология упаковочного производства / Под ред. Э.Г. Розанцева. Учебник для вузов. – М.: Колос, 2002. – 184 с.
5. Ефремов, Н.Ф. Тара и ее производство: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов. – М.: МГУП, 2001. – 312 с.
6. Ефремов, Н.Ф. Конструирование и дизайн упаковки: учебник для вузов / Н.Ф. Ефремов, А.В. Чуркин, Т.В. Лемешко. – М.: Изд-во МГУП, 2004. – 327 с.
7. Ханлон, Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж. Ханлон – М.: Просвещение, 2004. – 632 с.
8. Савицкая, Т.А. Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние (обзор) / Т.А. Савицкая // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – № 2 (Т.2). – С. 6–36.
9. Ухарцева, И.Ю. Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы / И.Ю. Ухарцева // Технологии переработки и упаковки. – 2007, № 2. – С. 30–33.
10. Ухарцева, И.Ю. Самодеструктурируемые полимерные материалы / И.Ю. Ухарцева // Пластические массы. – 2009. – № 6. – С. 45–48.
11. Функции и требования, предъявляемые к упаковочным материалам и таре [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.znaytovar.ru/s/Funkcii_i_trebovaniya_predyavl.html.
12. Ефремов, Н.Ф. Проектирование упаковочных производств. Часть 1: Упаковки из гофрокартона: учеб. пособие / Н.Ф. Ефремов, А.И. Васильев, Г.К. Хмелевский. – М.: МГУП, 2004. – 394 с.
13. Гольдаде, В.А. Современные тенденции развития полимерной пленочной упаковки / В.А. Гольдаде // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – № 1 (Т.1). – С. 65–70.
14. Ермолович, О.А. Биоразлагаемые упаковочные пленки на основе химически модифицированных полиолефинов и крахмалов / О.А. Ермолович Дисс...к.т.н. спец. 05.02.01 (Материаловедение (химическая промышленность)). – Минск, 2006. – 140 с.
15. Применение полистирола в упаковке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Newchemistry.ru. <http://ref.unipack.ru/34>.
16. Тара и упаковка для пищевых продуктов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.produkt.by/Tags/show/118>.
17. Ханчич, О.А. Простые методы идентификации и анализа полимерных пленок / О.А. Ханчич. – М.: МГУПБ, 2012. – 183 с.
18. Техническая характеристика многослойных пленок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.plastinfo.net/information/articles/256>.
19. Гибкие упаковочные материалы: виды и области применения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.policonplast.ru/articles/39-upak.html>.
20. Виды полимерных пленок и их свойства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://eximpack.com/publikacii/vidy_polimernyh_plenok_i_ih_svoystva.
21. Ухарцева, И.Ю. Современные тенденции применения высокомолекулярных соединений в создании упаковочных материалов для пищевых продуктов (обзор) / И.Ю. Ухарцева // Пластические массы. – 2014. – № 9–10. – С. 57–62.
22. Модифицированная газовая среда: современный взгляд на упаковку [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kolbasaclub.ru/encyclopedia/doc00110199.html>.
23. Современные упаковочные материалы для пищевых продуктов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://agrocart.com/97/sovremennye-upakovochnye-materialy-dlya-pishhevyx-produktov>.
24. Тепляков, А. Защищайтесь, господа! / А. Тепляков // Наука и инновации. – 2006. – № 9. – С. 14–17.
25. Byrne, R. Materials science and the sensor revolution / R. Byrne, F. Benito-Lopez, D. Diamond // Materials Today. – 2010. – Vol. 13, № 7–8. – P. 16–23.