

2019
11-12



Структура и свойства	
◇ Нанозффект в эпоксинанокмползитах. <i>И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин</i>	3
◇ Увеличение механической прочности и твердости полимерных материалов, радиационно-сшиваемых рентгеновским излучением электрического газового разряда. <i>Г.К. Новиков, В.В. Федчишин, А.И. Смирнов</i>	7
◇ Фенолформальдегидные сополимеры, содержащие кардовые группировки. <i>Л.Н. Мачуленко, С.А. Донецкая, М.И. Бузин</i>	10
Синтез и технология полимеров	
◇ Олигоуретанэпоксиды на основе изофорондиизоцианата как модификаторы адгезионных свойств эпоксидных клеев. <i>В.Ф. Матюшов, А.Л. Толстов, Е.В. Лебедев</i>	17
◇ Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании. <i>А.Н. Зеленецкий, М.Д. Сизова, В.П. Волков, С.Н. Зеленецкий, В.С. Болдуев</i>	21
◇ Диэпоксикетоны алифатического и алициклического ряда как разбавители-модификаторы эпоксидной смолы. <i>Н.Х. Гусиев, А.М. Гараманов, О.В. Абдиев, М.М. Ибрагимова, М.К. Мирмехтиева</i>	27
Сырьё и вспомогательные материалы	
◇ Динамически вулканизованные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. <i>Н.Т. Кахраманов, А.Д. Гулиев, В.С. Осипчик</i>	30
◇ Влияние добавок углеродных наночастиц и способов их совмещения с эпоксидной матрицей на свойства полимерных композиционных материалов. <i>В.П. Касилов, К.С. Пахомов, Н.В. Пименов</i>	34
◇ Структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе. <i>В.И. Чурсин</i>	38
Анализ и методы расчёта	
◇ Повышение качества пространственной структуры полимерных изделий при производстве в условиях воздействия внешних возмущающих факторов. <i>В.А. Тепцов</i>	43
Применение	
◇ Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона. <i>Н.П. Котенко, Ю.С. Щерба, А.С. Евфорицкий</i>	47
◇ Исследование физико-механических свойств лабораторных и промышленных образцов теплоизоляционных материалов, применяемых для производства предизолированных труб, фасонных изделий и скорлуп. <i>Л.В. Лучкина, Г.Г. Никифорова, В.Г. Васильев, С.В. Романов</i>	50
◇ Разработка перспективных способов изменения свойств композитов на основе политетрафторэтилена. <i>В.А. Таганова, Н.А. Щербина, С.Я. Пичхидзе, В.В. Копыльцов</i>	56
Переработка	
◇ Ультразвуковая сварка полимерных пленок. <i>С.С. Волков, В.М. Неровный, Г.А. Бигус</i>	59
Памяти Юрия Михайловича Лужкова	
	63

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф. член-кор. РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнева

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 25.12.2019 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 1121

www.macizdat.ru

Нанозффект в эпоксинанокмползитах The nanoeffect in epoxynanocomposites

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, А.А. ПЫХТИН

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, A.A. PYKH'TIN

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

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

simonov@mitht.ru

В работе показано, что на структуру и свойства эпоксидных композитов влияет распределение наночастиц белой сажи (диоксид кремния) и размер неоднородностей (уровень гетерогенности) в эпоксидном олигомере и эпоксинанокмползитах.

Установлено, что максимальное значение ударной вязкости достигается только при формировании в структуре эпоксикомползитов частиц оптимального размера (~150 нм) из наночастиц белой сажи разных марок (БС-50, БС-100 и БС-120), размеров и удельной поверхности.

Впервые обнаружен и доказан нанозффект в дисперсно-наполненных эпоксикомползитах, который обусловлен образованием кластеров из наночастиц БС размером ~150–190 нм, что сопровождается увеличением их ударной вязкости в ~2 раза и доказывает высокую эффективность наночастиц для создания ударопрочных пластиков.

Показано, что монолитные ультрадисперсные частицы пылевидного кварца (диоксид кремния) с диаметром частиц ~150 нм приводят к повышению ударной вязкости эпоксикомползитов всего на ~20% и значительно уступают по эффективности наночастицам.

Ключевые слова: наночастицы, эпоксидные олигомеры, полимеры, структура, дисперсно-наполненные системы, гетерогенность, ударная вязкость

It was shown that the distribution of silica nanoparticles (silicon dioxide) and the size of inhomogeneities (heterogeneity level) in the epoxy oligomers and epoxy nanocomposites effect on the structure and properties of epoxy composites.

It was established that the maximum value of epoxy composites impact strength is achieved only when the particles of the optimal size (~150 nm) are formed in their structure from silica nanoparticles of different grades (BS-50, BS-100 and BS-120), sizes and specific surface.

The nano effect in dispersed-filled epoxy composites caused by the formation of clusters of silica nanoparticles of size ~150–190 nm was discovered and proved for the first time. It is accompanied by an increase in impact strength by ~2 times and proves the high efficiency of nanoparticles for creating impact-resistant plastics.

It was shown that monolithic ultrafine particles of powdered quartz (silicon dioxide) with a particle diameter of ~150 nm lead to an increase in the toughness of epoxy composites by only ~20% and are much less efficient than nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, epoxy oligomers, polymers, structure, dispersion-filled systems, heterogeneous, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-3-6

Нанокмползиты находят все большее применение благодаря своим уникальным свойствам, которые определяются как свойствами самих наночастиц, полимерной матрицей, развитой границей раздела фаз, так и уровнем гетерогенности и параметрами гетерофазной структуры дисперсных систем [1–3].

Дисперсные наночастицы размером 1–100 нм обладают высокой удельной поверхностью (от ~25 до 2500 м²/г) и избыточной энергией поверхности, что приводит к их слипанию с образованием пористых агломератов, размеры которых могут превышать наноразмеры. Поэтому, если не контролируется размер частиц в полимерной матрице, остается неясным, распределены исходные наночастицы на наноуровне (размер до 100 нм) или формируются агломераты значительно больших размеров (более 100 нм) в полимерных композитах.

Таким образом, в зависимости от метода введения и смешения наночастиц с полимерной матрицей образуется дисперсная структура с разным уровнем гетерогенности – от нано-уровня (размер частиц 1–100 нм) до микро-уровня (размер частиц более 100 нм).

Одной из самых чувствительных к уровню гетерогенности (размеру дисперсных частиц) характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) является ударная вязкость [4, 7], которая зависит от механизма прорастания микро- и макротрещины и ее взаимодействия с гетерогенными образованиями в структуре [4–7].

В работах [8–12] по исследованию свойств полимерных нанокмползитов приводятся экстремальные зависимости ударной вязкости, прочности и модуля упругости от концентрации наночастиц.

Анализ механизма прорастания трещин в гетерогенных системах показал [4, 6], что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице до значений, близких к радиусу вершины растущей трещины, последняя практически не взаимодействует с дискретными включениями, и при этом ударная вязкость композита снижается. С увеличением размера частиц происходит уменьшение концентрации частиц в единице объема полимерной матрицы, и вероятность столкновения трещины с частицами снижается, что также приводит к уменьшению ударной вязкости.

Оптимальная структура и свойства (ударная вязкость) в ДНПКМ достигаются при оптимальной концентрации и уровне гетерогенности. Так, например, максимальное значение ударной вязкости в АБС-пластиках наблюдается при размере дисперсной фазы ~250 нм и ее содержании ~15–20 об.% [6]. В отличие от ударопрочных пластиков, содержание наночастиц при оптимальной концентрации в нанокмползитах не превышает 0,5–1,0 об.%, что определяется максимальной упаковкой наночастиц ($k_{уп}$ и ϕ_m), которая не превышает ~10–20 об.%.

Однако в работах по нанокмползитах, как правило, авторы не указывают размер частиц (гетерогенности) и не приводят зависимости характеристик полимерных композитов от размера дисперсных частиц. В связи с этим не удается определить их оптимальный размер для повышения ударной вязкости нанокмползитов.

До настоящего времени отсутствуют данные об эффективности использования собственно наночастиц (1–100 нм) или их агломератов (размером более 100 нм), а также монолитных ультра-

дисперсных частиц, по размеру равных агломерату из наночастиц, для повышения ударной вязкости нанокомпозитов и ДНПКМ.

В статье представлены экспериментальные данные по исследованию зависимости ударной вязкости эпоксинонанокомпозитов от содержания дисперсной фазы, исходных размеров наночастиц диоксида кремния и размера агломератов из наночастиц в структуре полимерного композита, а также приведены данные по влиянию ультрадисперсных частиц диоксида кремния с размером более 100 нм на ударную вязкость эпоксидных систем.

Для регулирования гетерогенности дисперсных систем при введении наночастиц в эпоксидные связующие (матрицы) была предложена методика последовательного разбавления высококонцентрированных нанодисперсий, которая позволила направленно создавать нанодисперсные системы (1–100 нм) и микродисперсии (более 100 нм), а также изучать зависимость их реологических и физико-механических характеристик от размера дисперсной фазы [13–15].

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидный олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals, США) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~92 об.% и $M_{ср} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~5 об.%).

Эпоксидные системы отверждали триэтилентетрамин (ТЭТА) с вязкостью 30 мПа·с, плотностью – 0,995 г/см³ и эквивалентной массой аминогрупп 24 г/экв. фирмы Dow Chemicals (США). Количество отвердителя рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов, а дисперсно-наполненные эпоксидные системы отверждали при 20°C в течение 24 часов и затем при 80°C – 10 часов.

Для исследования были выбраны наполнители одной химической природы – диоксид кремния, в виде наночастиц белой сажи марок – БС-50, БС-100 и БС-120 (ГОСТ 18307-78, БСК Содовая компания, Россия) с разной удельной поверхностью и размером исходных наночастиц, а также фракция ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК) марки «А» (ГОСТ 9077-82, ООО ПКФ «СТАРК», Россия) с диаметром ~150 нм, полученная путем фракционирования исходного наполнителя.

Порошкообразные наполнители сушили в термощкафу при 100°C в течение 4 часов.

В таблице 1 приведены основные характеристики нанонаполнителей – БС разных марок и ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК), которые были использованы для получения эпоксидных дисперсий, нанокомпозитов и полимерных композиционных материалов разных составов и параметров дисперсной структуры.

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей БС и пылевидного кварца (ПК).

Наполнитель	$S_{уд.}$, м ² /г	d_c , нм	Форма частиц/ k_e	Плотность, г/см ³		φ_m , об.д.
				$\rho_{ист}$	$\rho_{нас}$	
Белая сажа марки БС-50	50	50	Сфера/2,5	2,3	0,23	0,2
Белая сажа марки БС-100	100	30	Сфера/2,5	2,3	0,2	0,18
Белая сажа марки БС-120	120	20	Сфера/2,5	2,3	0,18	0,14
Пылевидный кварц марки А	15	150	Сфера/2,5	2,3	0,35	0,3

Примечание: $S_{уд.}$ – геометрическая удельная поверхность частиц, d_c – диаметр частиц, k_e – коэффициент формы частиц, $\rho_{ист}$ – истинная плотность, $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, φ_m – максимальная упаковка наполнителя.

Для распределения в эпоксидном олигомере DER-330 наночастиц на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) была использована технология дробного разбавления высококонцентрированной дисперсии наночастиц в эпоксидном олигомере [13].

Уровень гетерогенности в дисперсиях регулировали путем изменения концентрации наночастиц в ЭО путем разбавления при одинаковом режиме смешения. Установлено, что все полученные нанодисперсии на основе эпоксидного олигомера DER-330 и белой сажи БС остаются стабильными в течение 1 месяца хранения.

Размеры наночастиц БС, их агломератов и ультрадисперсных частиц ПК определяли в жидких эпоксидных дисперсиях с помощью колориметра КФК-2 и рассчитывали по спектрам мутности [16, 17] с использованием градуировочной кривой Геллера [18].

Отвердители ТЭТА вводили в эпоксидные дисперсии после распределения наночастиц в объеме эпоксидного олигомера на заданном уровне гетерогенности и проводили отверждение по приведенному режиму.

Размеры наночастиц и их агломератов, а также ультрадисперсных частиц в отвержденных эпоксинонанокомпозитах определяли методом электронной микроскопии с использованием микроскопа Е301 Philips (Нидерланды) [19].

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе работы были проведены исследования по построению структуры в эпоксидных нанодисперсиях с белой сажей разных марок (БС-50, БС-100 и БС-120).

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости размеров наночастиц белой сажи марки БС-50 и их агломератов в жидкой эпоксидной дисперсии на основе DER-330 от концентрации нанонаполнителя, а также фотографии морфологии получаемых из них отвержденных эпоксинонанокомпозитов с разным уровнем гетерогенности (размер частиц).

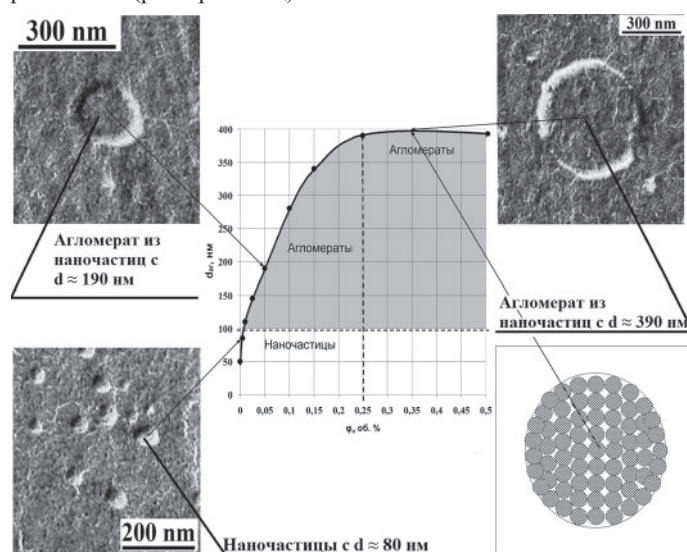


Рис. 1. Зависимость размера наночастиц БС-50 и их агломератов в эпоксидных дисперсиях на основе DER-330 от концентрации нанонаполнителя, а также микрофотографии морфологии отвержденных эпоксинонанокомпозитов с разным уровнем гетерогенности (размер частиц).

С увеличением концентрации наночастиц БС-50 в эпоксидной дисперсии от 0,0025 до 0,5 об.% их размер возрастает. Кинетика изменения диаметра наночастиц БС-50 и агломератов из наночастиц в нанодисперсии ЭО определяется их концентрацией. На зависимости можно выделить три характерные области:

- область 1 – до 0,01 об.%, высокая скорость агломерации с образованием наночастиц и их агломератов с размером не более ~100 нм (наночастицы);
- область 2 – от 0,01 до 0,25 об.%, снижение скорости агломерации и рост агломератов из наночастиц от 100 до 390 нм (переход от наночастиц к ультрадисперсным частицам);
- область 3 – от 0,25 до 0,5 об.%, стабилизация процесса агломерации при достижении максимальных размеров агломератов из наночастиц до ~390 нм (ультрадисперсные частицы).

Таким образом, можно регулировать размер дисперсных частиц и уровень гетерогенности в эпоксидных дисперсиях.

Закономерности формирования структуры наночастиц и агломератов из них были получены в жидких эпоксидных дисперсиях, однако при отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксинонанокомпозита может происходить дальнейшая агломерация наночастиц с изменением размера агломератов и параметров дисперсной структуры.

Нами были проведены методом электронной микроскопии целенаправленные эксперименты по исследованию морфологии отвержденных эпоксинонанокомпозитов на разных уровнях гетеро-

генности. Показано, что при переходе эпоксидных нанодисперсий из жидкого состояния в твердое (отвержденное) размер агломератов из наночастиц практически не изменяется при предложенных режимах отверждения. На рис. 1 представлены микрофотографии морфологии эпоксинанокомпозиов с наночастицами БС-50, полученными из дисперсий с разным уровнем гетерогенности (области по концентрации).

Доказано, что агломераты наночастиц белой сажи БС-50 сохраняют свои исходные размеры в эпоксинанокомпозитах в ходе реакции отверждения и составляют ~80 нм при концентрации 0,005 об.%, ~190 нм – при 0,05 об.% и ~390 нм – при 0,25 об.%.

В работах по нанокompозитам обычно зависимости физико-механических характеристик представляют в координатах от концентрации наночастиц [8–12].

Впервые в работе для эпоксидных композитов приведены зависимости ударной вязкости от диаметра наночастиц и их агломератов (уровня гетерогенности) для БС (рис. 2).

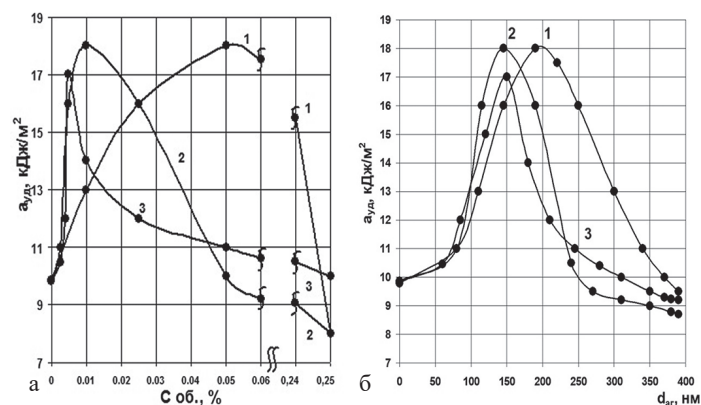


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости систем DER-330 + ТЭТА + нанонаполнитель от концентрации (а) и диаметра (б) наночастиц и агломератов из них: 1 – БС-50, 2 – БС-100 и 3 – БС-120.

Зависимость ударной вязкости эпоксикомпозитов дисперсной структуры от концентрации дисперсной фазы и диаметра наночастиц (агломератов) проходит через максимум: для БС-50 – при диаметре ~190 нм, БС-100 – 150 нм и БС-120 – 150 нм, что хорошо объясняется механизмом прорастания трещин в гетерогенных системах. Ударная вязкость эпоксикомпозитов при оптимальной концентрации и диаметре наночастиц возрастает в ~2 раза.

Однако следует отметить, что при распределении наночастиц в эпоксикомпозите на наноуровне (до 100 нм) практически не происходит повышение его ударной вязкости, ее значение остается на уровне эпоксидной матрицы.

Увеличение размеров агломератов из наночастиц БС более 390 нм сопровождается уменьшением значения ударной вязкости эпоксидных композитов.

Впервые установлены оптимальные размеры дисперсных частиц для повышения ударной вязкости дисперсно-наполненных эпоксикомпозитов с БС различных марок и показано, что оптимум достигается при размере агломератов более 100 нм, т. е. в области ультрадисперсных частиц размером ~150–190 нм.

Таким образом, при получении эпоксинанокомпозитов для повышения их ударной вязкости практически нецелесообразно диспергировать наночастицы БС в эпоксидном олигомере и полимерной матрице до наноуровня (менее 100 нм).

Таблица 2. Физико-механические характеристики эпоксинанокомпозитов с оптимальными параметрами дисперсной структуры.

Система	φ_n , об.%	$d_{аг}$, нм	$a_{уд}$, кДж/м²	$\sigma_{сж}$, МПа	$E_{сж}$, ГПа
DER-330	—	—	9,8	100,0	2,5
DER-330 + БС-50	0,05	190	18,0	144,0	5,6
DER-330 + БС-100	0,01	150	18,0	150	5,8
DER-330 + БС-120	0,005	150	17,0	150	5,8

Примечание: $d_{аг}$ – диаметр агломератов наночастиц в точке максимума, φ_n – концентрация нанонаполнителя в точке максимума, $a_{уд}$ – максимальная ударная вязкость, $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии в точке максимума, $E_{сж}$ – модуль упругости при сжатии в точке максимума.

В таблице 2 приведены оптимальные параметры дисперсной структуры эпоксинанокомпозитов и их физико-механические характеристики.

В отличие от ударопрочных пластиков (АБС и УПС) с дисперсными частицами эластичного каучука, введение твердых нанонаполнителей в ЭО (DER-330) повышает не только ударную вязкость в ~2 раза, а и модуль упругости в ~2,5 раза, и прочность при сжатии в ~1,5 раза (таблица 2).

Для эпоксинанокомпозитов с БС для достижения максимальных физико-механических характеристик необходимо формирование оптимальной структуры нанодисперсий на микроуровне с оптимальным размером агломератов из наночастиц ~150–190 нм (ультрадисперсные частицы).

В связи с этим возникает вопрос о целесообразности использования для повышения комплекса физико-механических характеристик (ударной вязкости) эпоксидных матриц дорожестоящих наночастиц.

Представляет несомненный научный и практический интерес провести исследования по влиянию агломератов оптимального размера (150–190 нм) из наночастиц БС и ультрадисперсных частиц (монокристаллических) таких же размеров (150–200 нм) на структуру и ударную вязкость дисперсных систем на основе эпоксидной матрицы.

Для проведения эксперимента были использованы наполнители одной химической природы – диоксид кремния, в виде наночастиц белой сажи марки БС-120 (ГОСТ 18307-78) с диаметром ~20–25 нм и фракция ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК) марки «А» (ГОСТ 9077-82, ООО ПКФ «СТАРК», Россия) с диаметром ~150 нм, полученные фракционированием исходного наполнителя.

Размер ультрадисперсных частиц ПК выбирали таким образом, чтобы он соответствовал оптимальному размеру агломератов из наночастиц белой сажи БС-120 (~150 нм) в эпоксинанокомпозите, при котором достигается максимум ударной вязкости.

Нано- и ультрадисперсные наполнители распределяли в ЭО марки DER-330 методом последовательного разбавления высококонцентрированных дисперсий до необходимой концентрации и размеров дисперсной фазы. Частицы ПК более устойчивы к агломерации и стабильны при формировании структуры дисперсий и эпоксидных композитов с разным содержанием частиц.

Размеры агрегатов из наночастиц БС-120 и ультрадисперсных частиц ПК в эпоксикомпозитах контролировали методом электронной микроскопии на микроскопе E301 Philips (Нидерланды).

На рис. 3 приведена морфология эпоксикомпозитов с агрегатами из наночастиц БС-120 и с ультрадисперсными частицами пылевидного кварца в эпоксидных системах с максимальной ударной вязкостью.

Как видно из рис. 3, оптимальные размеры агломератов из наночастиц БС-120 и ультрадисперсных частиц ПК практически совпадают и равны ~150 нм.

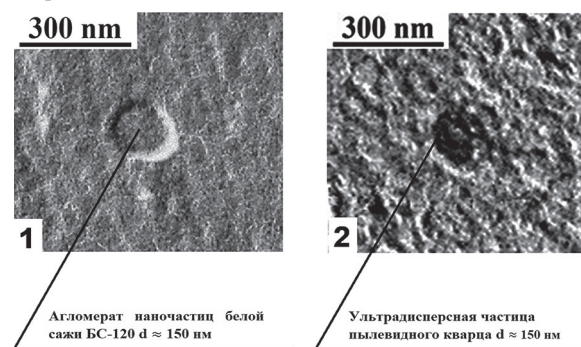


Рис. 3. Микрофотографии морфологии эпоксикомпозитов на основе DER-330 с наночастицами БС-120 (1) и пылевидным кварцем марки «А» (2).

Анализ морфологии эпоксинанокомпозитов показал, что при введении наночастиц в полимерной матрице формируется не рыхлый агломерат из наночастиц, а кластерная структура из наночастиц с прослойками из эпоксидного олигомера (эпоксиполимера).

Зависимости ударной вязкости для эпоксидных композитов на основе DER-330 с наночастицами БС-120 (кривая 1) и ультрадисперсными частицами ПК (кривая 2) приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, максимум ударной вязкости эпоксинанокомпозита с БС-120 и дисперсно-наполненного эпоксидного полимера с ПК достигаются практически при одинаковом размере дисперсной фазы (~150 нм) и одной концентрации – ~0,005 об.%.

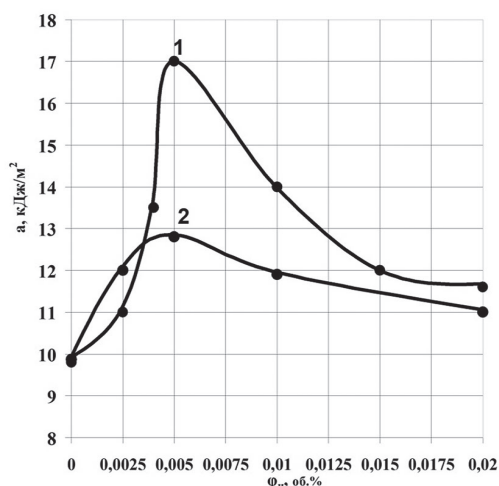


Рис. 4. Зависимость $a_{уд}$ эпоксидного композита на основе DER-330 от содержания наночастиц белой сажи БС-120 (1) и ультрадисперсных частиц ПК с диаметром частиц 150 нм (2).

Однако при введении наночастиц БС-120 и образовании кластера из наночастиц оптимального размера (~150 нм) в эпоксидной матрице ударная вязкость возрастает в ~2,0 раза, а введение монолитных ультрадисперсных частиц ПК с диаметром ~150 нм повышает ударную вязкость эпоксиполимера всего на ~25%.

Повышение ударной вязкости эпоксинаносистем в ~2 раза связано с образованием кластера из множества элементарных наночастиц, который можно рассматривать как релаксатор напряжений, а также с формированием между наночастицами в кластере ориентированных межфазных слоев и взаимодействием микротрещины со сложной гетерогенной структурой самого кластера с высокой удельной поверхностью.

Вероятно, механизм прорастания трещин в эпоксинанокompозите при образовании кластеров из наночастиц БС отличается от роста трещин в гетерогенной эпоксидной матрице с монолитными ультрадисперсными частицами ПК, как показано на рис. 5, что и приводит к проявлению наноэффекта.

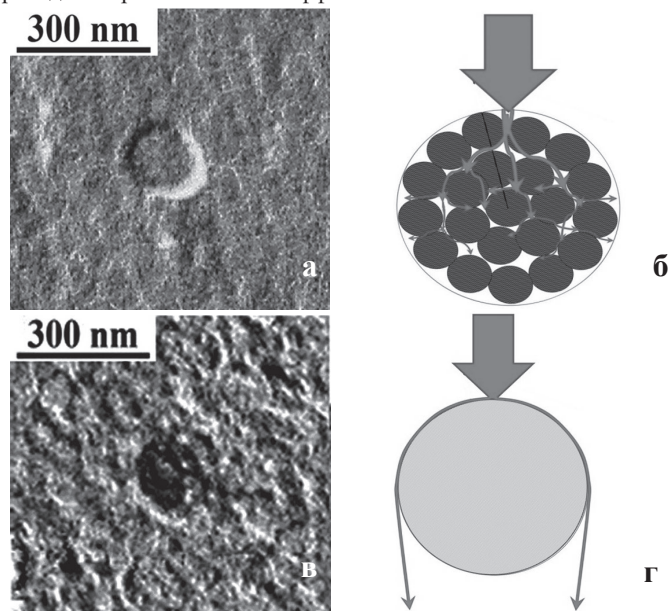


Рис. 5. Микрофотографии структуры эпоксинанокompозитов на основе DER-330 + ТЭТА + БС-120 (а) и DER-330 + ТЭТА + ПК (в); схема прорастания трещины в эпоксидном композите с кластером из наночастиц БС-120 (б) и с ультрадисперсными частицами ПК (г).

Впервые обнаружен наноэффект в повышении ударной вязкости эпоксинанокompозитов в результате формирования структуры кластеров из наночастиц, который существенно превышает аналогичный эффект от введения ультрадисперсных монолитных частиц одинаковой природы частиц и размеров, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

Таким образом, для повышения ударной вязкости эпоксидных матриц следует использовать наночастицы с учетом их агломерации и достижения оптимальных размеров (~150 нм) при заданной концентрации.

Впервые установлена связь между параметрами структуры, размерами агломератов наночастиц оксидной природы (диоксид кремния) и свойствами нанодисперсий и нанокомпозитов на основе эпоксидных олигомеров. Обнаружен наноэффект в повышении ударной вязкости, который достигается только при использовании наночастиц в эпоксидных матрицах.

Работа была выполнена в рамках инициативной темы №55-365.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Чалых А.Е. и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина за помощь в исследовании структуры эпоксинанокompозитов.

Литература

1. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты. / Под ред. Винг Май Ю., Жонг-Жен Ю. М: Техносфера. 2011. 688 с.
2. Ajayan P.M., Schadler S., Braun P.V. Nanocomposite science and technology /Wiley. L -VCH. 2003. 236 p.
3. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пласт. массы. 2016. № 1–2. С. 49–57.
4. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов / М.: Наука. 2014. 422 с.
5. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров / СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 с.
6. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II. Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
7. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И. Наномодифицированные углепластики с повышенной вязкостью разрушения // Труды ТПКММ-2006. М.: Знание. 2006. С. 88–98.
8. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А. О модификации теплоустойчивых эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э Баумана. Сер. «Машиностроение». 2015. № 2. С. 118–127.
9. Акатенков Р.В., Алексашин В.Н., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // Деформация и разрушения материалов. 2011. № 11. С. 22–24.
10. Swain S., Sharma R.A., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings // Transactions Electr. Electron. Mater. 2013. V. 14. P. 1–8.
11. Fangqiang F., Zhengbin X., Qingying L., ZhongL., Huanqin Ch. ZrO₂/PMMA nanocomposites: preparation and its dispersion in polymer matrix // Mater. Prod. Engineering Chin. J. Chem. Engineering. 2013. V. 21. № 2. P. 113–120.
12. Ahmed M.A., Ebrahim M.I. Effect of zirconium oxide nano-fillers addition on the flexural strength, fracture toughness, and hardness of heat-polymerized acrylic resin // World J. Nano Sci. Engineering. 2014. V. 4. P. 50–57.
13. Пыхтин А.А. Кандидатская диссертация. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств. М.: Московский технологический университет. 2017. 125 с.
14. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 63–67.
15. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Ковалева А.Н. Остаточные напряжения в нанокомпозитах при отверждении эпоксидных олигомеров // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 106–109.
16. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / Саратов: Изд-во Саратовского университета. 1977. 177 с.
17. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Учебник для университетов и химико-технологических ВУЗов / М.: Химия. 2004. 445с.
18. Кудряшов С.Ю., Онучак С.Ю. Коллоидная химия. Лабораторный практикум / Самара: Универс-групп. 2006. 48 с.
19. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / М.: Изд. Академии Наук СССР. 1960. С. 90–116.

Увеличение механической прочности и твердости полимерных материалов, радиационно-сшиваемых рентгеновским излучением электрического газового разряда
An increase of the mechanical strength and hardness of polymeric materials radiation-crosslinked by X-ray radiation from an gaseous electric discharge

Г.К. НОВИКОВ¹, В.В. ФЕДЧИШИН¹, А.И. СМЕРНОВ²
G.K. NOVIKOV¹, V.V. FEDCHISHIN¹, A.I. SMIRNOV²

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет

Irkutsk National Research Technical University

² Иркутский государственный университет

Irkutsk State University

otep100@mail.ru

Статья посвящена проблеме исследования механических и электрофизических свойств полимерных материалов, радиационно-сшиваемых рентгеновским излучением электрического газового разряда (ЭГР). Влияние технологии радиационного сшивания на механическую прочность и твердость полимеров показано на примере образцов различной толщины (от 0,08 мм до 10 мм) полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), изготовленных с использованием технологий радиационного сшивания рентгеновским излучением электрического газового барьерного разряда (ЭГБР), предложенной в [1]. Рассмотрены экспериментальные данные, полученные на образцах низкомолекулярного ПЭНП-107-02К и высокомолекулярного ПЭВП-271-82К, изготовленных в виде разрывных лопаток, вырубленных в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-2-1 из ПЭ пластин. Для исследования электрофизических свойств и глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР использовались образцы в виде ПЭНП, ПЭВП дисков разной толщины.

Проведена оценка глубины проникновения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП-107-02К и ПЭВП-271-82К.

Выполнены сравнительные исследования изменений электрофизических свойств, механической прочности и твердости кабельного ПЭНП под действием рентгеновского излучения ЭГР и под влиянием электронного пучка.

Показано, что механическая прочность и твердость ПЭНП, ПЭВП при использовании технологии радиационного сшивания рентгеновским излучением ЭГР может быть увеличена не менее чем на 30% и 60%.

Ключевые слова: электрически активные центры захвата носителей заряда, центры рекомбинации, ловушки, рентгеновское излучение, глубина поглощения, неполярные полимеры, электрический газовый разряд, термостимулированные токи ТСД, электреты, электропроводность, механическая прочность и твердость, полиэтилен низкой и высокой плотности, радиационная сшивка

The problem of investigation of mechanical and electrophysical properties of polymeric materials crosslinked by X-ray radiation from a gaseous electric discharge is considered. The effect of radiation crosslinking on the mechanical strength and hardness of polymers is presented by the example of samples of various thicknesses (from 0.08 mm to 10 mm) of LDPE and HDPE made using crosslinking technology by X-ray radiation from a barrier gaseous electric discharge proposed in [1]. Experimental data obtained on samples of low molecular weight LDPE-107-02K and high molecular weight HDPE-271-82K made in the form of dumbbell, cut in accordance with GOST IEC 60811-2-1 from PE plates, are considered. To study the electrophysical properties and the depth of semi-absorption of X-ray radiation from gaseous electric discharge, LDPE and HDPE samples in the form of disks of different thicknesses were used.

The depth of penetration of X-ray radiation from a gaseous discharge into LDPE-107-02K and HDPE-271-82K was estimated.

Comparative studies of changes in the electrophysical properties of mechanical strength and hardness of cable LDPE under the influence of X-ray radiation from gaseous discharge and under the influence of an electron beam are carried out.

It is shown that the mechanical strength and hardness of LDPE and HDPE can be increased by at least 30% and 60% respectively via radiation crosslinking by X-ray from a gaseous discharge.

Keywords: electrically active carrier capture centers, recombination centers, traps, X-rays, absorption depth, non-polar polymers, electrical gas discharge, thermally stimulated TSD currents, electrets, electrical conductivity, mechanical strength and hardness, low density polyethylene, radiation cross-linking

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-7-9

Введение

Увеличение механической прочности кабельного полиэтилена низкой плотности ПЭНП за счет эффекта его химической или радиационной сшивки является основным направлением улучшения термомеханических характеристик силовых кабелей с полиэтиленовой изоляцией. Определенные перспективы увеличения механической прочности кабельного ПЭНП представляет его радиационная сшивка, позволяющая наиболее широко использовать полимерное сырье, производимое на химических предприятиях РФ, и снижающая зависимость производителей кабельной продукции в РФ от поставок импортного сырья.

Сшитый кабельный полиэтилен СПЭ низкой плотности в настоящее время является основным компонентом изоляции силовых кабелей. Существующие способы получения СПЭ (химический и радиационный) имеют свои достоинства и недостатки, обусловленные технологией процесса сшивания ПЭНП.

К достоинствам химической (пероксидной, озонидной и силановой) сшивки относят независимость сшивки от толщины кабельной изоляции, а к недостаткам – то, что в настоящее время привитый сшивающийся ПЭ гранулят с импортными ингредиентами вулканизирующей группы имеет более высокую стоимость по сравнению с отечественным ПЭ и поступает в РФ в ограниченном количестве [1].

Впервые процесс радиационной сшивки ПЭНП кабельной изоляции с помощью электронных пучков был разработан во ВНИИКП РФ и получил практическое применение на кабельном заводе в г. Подольске [2].

К достоинствам способа радиационной сшивки следует отнести возможность его осуществления с использованием отечественного полимерного сырья, а к недостаткам – зависимость сшивки от толщины кабельной изоляции и высокую степень радиационной опасности электроннолучевого технологического процесса для обслуживающего персонала.

В работах [3–8] показано, что рентгеновское излучение ЭГР вызывает в полимерных кабельных диэлектриках обратимые и необратимые изменения электрофизических и механических свойств, аналогичные вызванным действием электронного пучка (обратимая радиационная электропроводность, обратимые радиационные изменения электретной поляризации, спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД, механический радиационный эффект памяти формы, адгезионный поверхностный эффект склеивания и т.д.).

До настоящего времени оставался неизученным важнейший вопрос о влиянии радиационной сшивки рентгеновским излучением ЭГР на механическую прочность ПЭНП кабельной изоляции. С учетом всего вышеизложенного в Иркутском национальном исследовательском техническом университете ИРНИТУ и ОАО Иркутсккабель были проведены исследования по изучению изменений механических свойств кабельной изоляции ПЭНП, модифицированного рентгеновским излучением ЭГР.

Образцы ПЭНП, ПЭВП толщиной 80 мкм, 1,2 мм, 5 мм и 15 мм облучались в реакторе, принципиальная схема которого приведена в [1]. При определении глубины $\delta_{1/2}$ использовался сцинтилляционный дозиметр ДРГЗ-04 и тонкопленочные электретные дозиметры [3, 4]. Облучение электронами производилось на ускорителе электронов РТЭ-1 (энергия электронного пучка 900 кэВ). Методика определения глубины полупоглощения $\delta_{1/2}$ рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП с использованием пленочных электретных дозиметров приведена в [1].

Результаты определения $\delta_{1/2}$ для образцов ПЭНП разной толщины, облученных рентгеновским излучением ЭГР различной жесткости, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП $\delta_{1/2}$ существенным образом зависит от жесткости излучения и от длины волны рентгеновского излучения ЭГР ($\lambda = 1\text{--}10\text{ нм}$).

Глубина $\delta_{1/2}$ определяется напряжением питания реактора ЭГР и может составлять в ПЭНП величину более 10 мм.

Согласно существующим ГОСТ на кабельную продукцию [1, 4] толщина СПЭ изоляции токопроводящих жил (ТПЖ) силовых кабелей среднего и высокого напряжения обычно не превышает 12 мм. С учетом этого, следует важный для практики вывод о том, что рентгеновское излучение ЭГР (при определенных режимах генерации) способно производить модификацию радиационного сшивания полимеров на всю толщину изоляции ТПЖ кабелей среднего и высокого напряжения.

Электретная поляриметрия, метод измерения спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и метод измерения температурной зависимости электропроводности $\ln \gamma = f(1/T)$ могут быть использованы для контроля радиационной модификации электрофизических свойств полимерных кабельных диэлектриков [1].

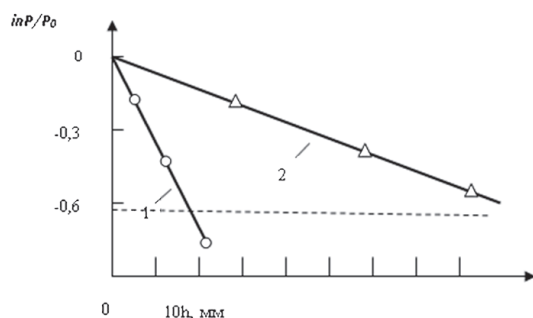


Рис. 1. Определение глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП при разных режимах облучения: 1 – $U_{ЭГР} = 6\text{ кВ}$; 2 – $U_{ЭГР} = 50\text{ кВ}$.

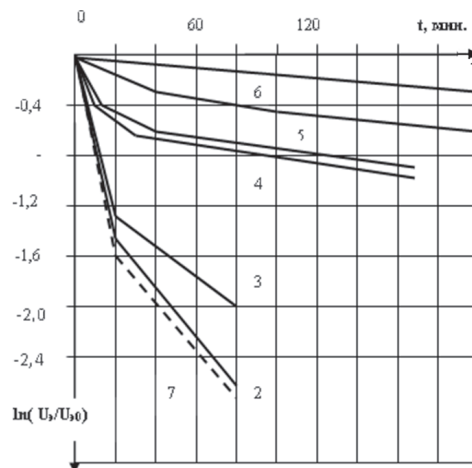


Рис. 2. Зависимости $\ln(U_{\gamma}/U_{\gamma 0}) = f(t)$ для необлученного – 1, облученного ($D = 30\text{ кРад}$) рентгеновским излучением ЭГР – (2–6) и электронами – (7) ПЭНП разной толщины: 1 – необлученный ПЭНП ($h = 80\text{ мкм}$); 2 – $h = 80\text{ мкм}$; 3 – $h = 2,4\text{ мм}$; 4 – $h = 5\text{ мм}$; 5 – $h = 12,5\text{ мм}$; 6 – $h = 17,5\text{ мм}$.

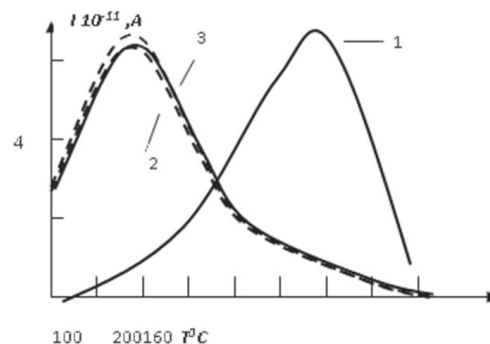


Рис. 3. Сопоставление спектров токов ТСД необлученной пленки ПЭНП – 1, ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР – 3.

Ионизирующие излучения (электронный пучок и рентгеновское излучение ЭГР) могут вызывать существенные ускорения процессов релаксации электретной поляризации – $\ln U_{\gamma} = f(t)$, сдвигают пики спектров токов ТСД в область более низких температур, вызывают значительное увеличение объемной электропроводности γ кабельного ПЭНП [1].

На рис. 2–4 представлены экспериментальные результаты исследования изменений электрофизических свойств облученного и необлученного ПЭНП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск) методами электретной поляриметрии, ТСД спектроскопии, и исследования температурных зависимостей электропроводности.

Из результатов экспериментов следует, что все радиационные изменения электрофизических свойств ПЭНП обусловлены радиационным увеличением концентрации электронов и дырок в полимере $N_{e,p}$ за счет разрыва химических связей с атомами водорода полимерной цепи.

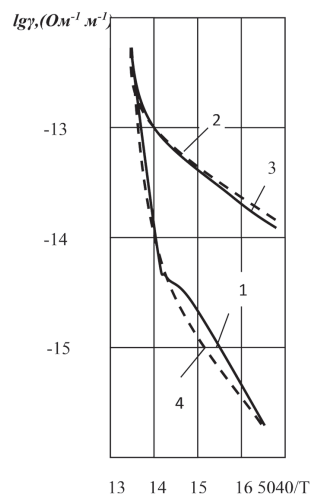


Рис. 4. Сопоставление зависимостей $\lg \gamma = f(1/T)$ необлученной пленки ПЭНП – 1, пленки ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР ($D = 30\text{ кРад}$) – 3 и прогретой 1 час при $T = 60^{\circ}\text{C}$ – 4.

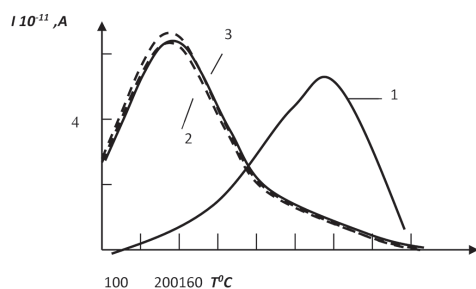


Рис. 5. Сопоставление спектров токов ТСД пленки ПЭНП, облученной излучением ЭГР ($D = 30$ кРад) и прогретой 1 час при $T = 60^\circ\text{C}$ – 1 и пленки ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР – 3.

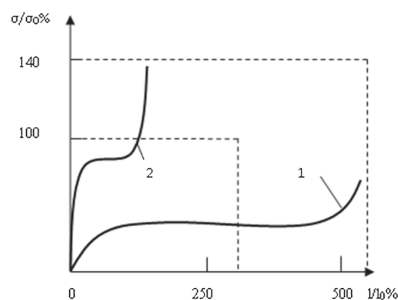


Рис. 6. Зависимость $\sigma/\sigma_0 = f(I/I_0)$ для ПЭВП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск). 1 – необлученный образец; 2 – образец, сшитый рентгеновским излучением ЭГР.

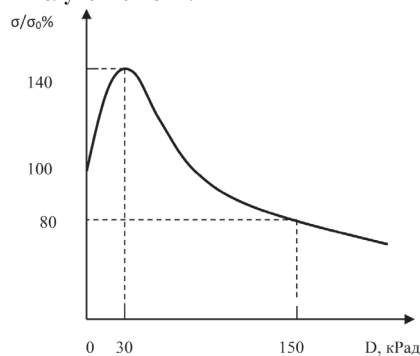


Рис. 7. Зависимость $\sigma/\sigma_0 = f(D)$ для ПЭНП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск), сшитого рентгеновским излучением ЭГР.

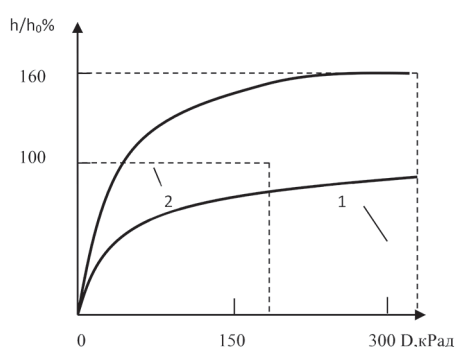


Рис. 8. Зависимость $h/h_0 = f(D)$ (твердость h , измеренная методом Шора) для ПЭНП (107-02К) – (1) и ПЭВП (271-82К) – (2) – h_0 ; сшитого рентгеновским излучением ЭГР – h .

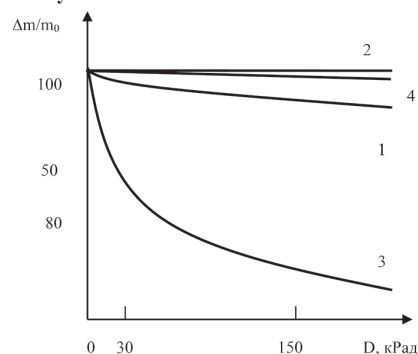


Рис. 9. Зависимость $\Delta m/m_0 = f(D)$ для гель-фракции ПЭНП (107-02К), ПЭВП (271-82К), сшитого рентгеновским излучением ЭГР – (1, 2) и несшитого – (3, 4).

В [1, 4] показано, что радиационные изменения электрофизических свойств в ПЭНП в большинстве случаев являются обратимыми. С течением времени после облучения разорванные излучением химические связи в ПЭНП постепенно восстанавливаются (рис. 4, 5), что, в свою очередь, вызывает обратимое уменьшение концентрации носителей заряда в полимере $N_{e,p}$. Обратимое уменьшение концентрации $N_{e,p}$ сопровождается уменьшением электропроводности γ , восстановлением исходного вида зависимостей $\ln U_g = f(t)$ и формы спектров токов ТСД. В [1, 7–10] показано, что этот процесс восстановления электрофизических свойств облученного полиэтилена с течением времени значительно ускоряется за счет его нагревания.

В работе проанализированы результаты сравнительных исследований механической прочности электрической изоляции ТПЖ для кабелей среднего напряжения на основе сшитого полиэтилена низкой плотности, изготовленных с использованием технологий радиационного сшивания рентгеновским излучением электрического газового разряда ЭГР. Рассмотрены экспериментальные данные, полученные на образцах в виде разрывных лопаток, вырубленных в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-2-1 из ПЭ пластин и пленок, а также на полномасштабных образцах кабелей.

Результаты исследования механической прочности ПЭНП изоляции, сшитой в разных режимах облучения рентгеновским излучением ЭГР, представлены на рис. 6, 7.

Из рис. 6–9 следует, что рентгеновское излучение ЭГР, при определенных режимах облучения, вызывает увеличение выхода гель-фракции, увеличение механической прочности и твердости радиационно-сшиваемых полимерных материалов.

Заключение

Таким образом, в статье экспериментально показано, что рентгеновское излучение ЭГР имеет высокую проникающую способность в ПЭНП, ПЭВП, позволяющую производить модификацию радиационного сшивания в слоях изоляции силовых кабелей среднего и высокого напряжения. Впервые также показано, что радиационное сшивание ПЭНП и ПЭВП при определенных режимах облучения рентгеновским излучением ЭГР позволяет увеличить выход гель-фракции, механическую прочность и твердость радиационно-сшиваемых полимеров приблизительно на 40–60%.

Литература

- Новиков Г.К., Потапов В.В., Сулов К.В., Федчишин В.В. Основы электротехнологии (электросинтез озона, плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков): учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. – 208 с.
- Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией/ Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. Москва: Энергия, 1975, 193 с.
- Новиков Г.К. Плазмофизические электротехнологии модификации полиолефиновой кабельной изоляции: монография / Г.К.Новиков; Иркутский гос.техн.ун-т. – Изд-во ИрГТУ, 2007. – 104 с.
- Новиков Г.К., Потапов В.В., Сулов К.В., Федчишин В.В. Электротехнологическое и конструкционное материаловедение. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. – 336 с.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках. ж. Электричество. – 2016. – №11. – С.51–54.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электрически активные центры захвата носителей заряда в диоксиде кремния SiO_2 и слюде. ж. Электричество. – 2017. – №5. – С.57–61.
- Новиков Г.К., Смирнов А.И., Жданов А.С. Способ получения сшивного кабельного полиэтилена. Патент РФ № 2250912, БИ № 12. – 27.04.2005.
- Новиков Г.К., Смирнов А.И. Устройство для сшивания кабельной изоляции. Патент РФ № 2322716, БИ № 11. – 20.04.2008.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В., Сулов К.В., Смирнов А.И., Потапов В.В., Новиков В.В., Пушко О.Е. Способ радиационной сшивки полимерной изоляции электрических кабелей и проводов и устройство для его осуществления // Патент РФ 2662532, Опубл. 26.07.2018 Бюл. №21.
- Новиков Г.К., Потапов В.В., Сулов К.В., Федчишин В.В., Шушпанов И.Н. Современная электротехнология: плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков, электросинтез озона 6. Монография. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 180 с.

Фенолформальдегидные сополимеры, содержащие кардовые группировки Phenolformaldehyde copolymers containing card groups

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

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук, Российская Федерация

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

machul@ineos.ac.ru

В обзоре обобщены и проанализированы результаты исследований за последние 15 лет в области фенолформальдегидных сополимеров, содержащих кардовые группировки, и сшитых сополимеров на их основе. Представлены данные о влиянии природы отверждаемого соолигомера и количества кардовой группировки в нем на свойства сополимеров. Выявленные закономерности позволяют создавать сополимеры с определенными свойствами, которые могут быть использованы в качестве эффективных полимерных связующих при создании термостойких полимерных композитов и электроактивных пленочных материалов для электроники и радиотехники.

Ключевые слова: фенолформальдегидные соолигомеры, резола, новолак, синтез, свойства

In this review the results of studies over the past 15 years of phenol-formaldehyde cooligomers containing card groups and cross-linked copolymers based on them are compiled and analyzed. The data on the influence of the nature of the curable cooligomer and the amount of card groups in it on the properties of copolymers (strength, thermal and electrophysical characteristics) are presented. The regularities revealed allow to create copolymers with specified properties which can be used as effective polymeric binders to create heat-resistant polymeric composites and electroactive film materials for electronics and radio engineering.

Keywords: phenolformaldehyde cooligomers, resols, novolacs, crosslinked copolymers, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-10-16

Несмотря на то, что история создания и промышленного использования фенолформальдегидных полимеров насчитывает уже более века, интерес к ним не ослабевает. Это обусловлено тем, что наряду с давно известными ценными свойствами (термостойкостью, склонностью к коксообразованию при пиролизе, огнестойкостью, доступностью и приемлемой стоимостью сырья) новое поколение фенолформальдегидных олигомеров обладает высокой реакционной способностью, низким содержанием исходных мономеров (фенола и формальдегида) и, вследствие этого, пониженной токсичностью. При этом они выпускаются в более удобной (гранулированной) форме. Получаемые на их основе сшитые полимеры имеют повышенную термостойкость, пониженную горючесть, тепло- и дымовыделение, повышенную механическую прочность. Благодаря этому они по-прежнему представляют интерес в качестве полимерных связующих при создании новых термостойких, теплозащитных и пожаробезопасных композиционных материалов с высокими качественными показателями для различных отраслей народного хозяйства [1–5].

Наряду с этим у фенолформальдегидных сополимеров нового поколения обнаружен также ряд новых ценных свойств, таких как: - свойства pH-сенсоров, которые обнаружены у соолигомеров на основе о-крезолфталейна (или фенолфталейна), а также смесей фенола и фенолфталейна (или флуоресцеина). В отличие от традиционных pH-индикаторов они более стабильны, могут быть легко регенерированы и повторно использованы [6, 7];

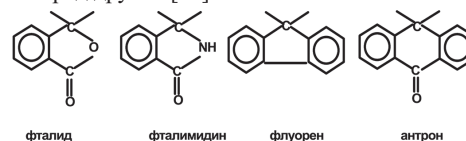
- стойкость к воздействию радиации, что обусловило их использование для изготовления деталей оборудования ядерных реакторов и ускорителей элементарных частиц, а также различных элементов космических кораблей [4];

- фоточувствительные свойства, которые нашли применение при изготовлении светочувствительных покрытий для микроэлектроники, а также типографских форм для рельефной печати [4];

- способность проявлять эффект обратимого электронного переключения при внешних воздействиях, что открывает возможность их использования при создании полимерных пленочных композиционных материалов для электроники и радиотехники [8–10].

В настоящем обзоре обобщены результаты исследований за последние 15 лет в области фенолформальдегидных сополимеров, содержащих кардовые группировки, которые представляют интерес в качестве эффективных полимерных связующих при создании термостойких теплозащитных полимерных композитов и электроактивных пленочных материалов.

Необходимо, прежде всего, дать пояснение относительно термина «кардовые группировки». Это боковые объемистые группировки, циклически связанные с основной цепью олигомера или полимера, такие как фталиды, фталимидиновые, флуореновые, антроновые и ряд других [11].



Интерес к этому типу фенолформальдегидных сополимеров обусловлен прежде всего тем, что в силу своих структурных особенностей они способны обладать повышенными термическими характеристиками (термостойкостью, теплостойкостью, огнестойкостью) благодаря способности кардовых циклов при пиролизе образовывать структуры, склонные к повышенному коксообразованию [12]. Важно отметить, что в ряду фенолформальдегидных реактопластов, содержащих циклические (кардовые) группировки, термостойкость зависит не только от природы кардовой группировки, но и от плотности сетки, концентрации кардовых структур, природы связей между ними и в узлах сетки, природы заместителей в фенольных фрагментах [13].

Как показано в работе [12], термостойкость, которая является важным эксплуатационным показателем фенолформальдегидных сополимеров, определяет химическую устойчивость полимера при высоких температурах в вакууме или атмосфере инертного газа (азот, гелий, аргон), а также в атмосфере воздуха. В последнем случае правильнее говорить о термоокислительной стойкости полимера.

Исходя из этого, термостойкость характеризуется температурой, при которой начинается термическая или термоокислительная

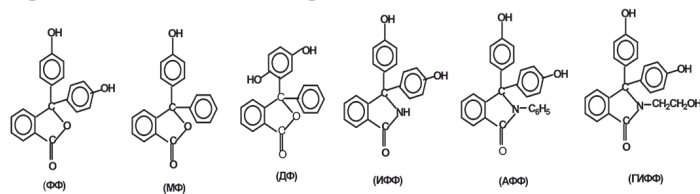
деструкция полимера, что сопровождается выделением летучих продуктов и, как следствие, потерей массы исследуемого образца, то есть термостойкость характеризуется температурой, при которой наблюдается уменьшение массы образца полимера, и оценивается методом ДТГА по температурам T_{10} и T_{20} , при которых потери массы составляют 10 и 20% соответственно.

Другим показателем, который может служить одним из критериев термостойкости, является коксовое число, которое характеризуется массой углеродистого остатка при 900°C и определяется методом ДТГА в инертном газе или вакууме.

Первым представителем рассматриваемого типа полимеров является сополимер на основе фенолформальдегидного резолы, содержащего фенол и фталидсодержащий бисфенол (фенолфталейн) при их весовом соотношении 60:40. Большой вклад в развитие этого направления внесли работы д.х.н., проф. В.А. Сергеева и к.х.н. В.К. Шитикова, в результате которых создан сополимер, обладающий высокой термостойкостью (T_{10} и T_{20} равны 440 и 490°C, коксовое число составляет 58,0%), а также достаточно высокими для данного класса сополимеров прочностными характеристиками (разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг.}$ и удельная ударная вязкость A равны 36,6 МПа и 1,2 кДж/м² соответственно) [14–18]. На его основе создан стеклопластик с высокими теплозащитными свойствами и огнестойкостью.

Следует отметить, что вышеуказанный и применяемый далее термин «фенолформальдегидный сополимер» является условным, поскольку на стадии конденсации смеси фенолов с формальдегидом образующийся конечный продукт при длине цепи менее 10 звеньев и особенно при малом содержании одного из исходных фенолов (1–3% мол.) не может быть строго назван сополимером и в действительности представляет собой сложную смесь гомо- и сополимеров в различных сочетаниях. Точным является только термин сополимер, применяемый к сшитым системам, так как они представляют собой единую сетчатую структуру, в которой исходные мономеры химически связаны между собой.

Дальнейшее развитие данного направления привело к созданию серии сополимеров резольного типа, содержащих в своем составе фталидные и/или фталиминидиновые группы, с использованием в качестве исходных мономеров различных фталид- и фталиминидиносодержащих бисфенолов, моно и дифенолов, таких как фенолфталейн – 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид (ФФ), фталидсодержащий монофенол – 3-фенил-3-(4'-гидроксифенил)фталид (МФ), фталидсодержащий дифенол – 3-фенил-3-(2',5'-дигидроксифенил)фталид (ДФ), имид фенолфталейна – 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталиминид (ИФФ), анид фенолфталейна – 2-фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталиминид (АФФ), 2-(β-гидроксизтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталиминид (ГИФФ), которые отличаются по своему строению и, соответственно, реакционной способности.

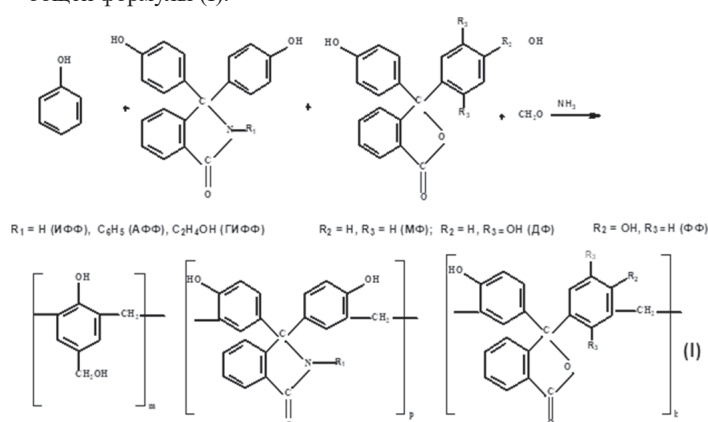


Как известно, процесс образования фенолформальдегидных резолов проходит через стадию образования фенолоспиртов (метилольных производных фенолов), при этом процентное содержание реакционноспособных гидроксиметильных (метилольных) НОСН_2 - групп варьируется в широком диапазоне. При температуре выше 70°C они могут взаимодействовать друг с другом с образованием диметиленэфирных и метиленовых мостиков и возникновением полимерных цепей пространственной сетчатой структуры [4, 5, 12].

Фенолформальдегидные резолы получают, как правило, в водном растворе при взаимодействии фенола с небольшим избытком формальдегида (на 1 моль фенола 1,2 моль формальдегида) в присутствии щелочного катализатора [4, 5]. Однако выбранные фталид- и фталиминидиносодержащие мономеры не растворимы в воде. В этом случае резолы получают в органическом растворителе [15]. Тем не менее, ввиду того, что названные мономеры растворимы в водном растворе фенола, синтез сополимеров на основе смесей

фенола и фталид- или фталиминидиносодержащих моно- и бисфенолов удастся осуществить в водном растворе, при этом количество фталид- или фталиминидиносодержащей добавки может достигать 40–50%. При более высоком ее содержании в исходных смесях синтез приходится вести в органическом растворителе, как правило в диоксане или *n*-пропаноле.

Ниже приведена обобщенная схема синтеза сополимеров резольного типа на основе двойных и тройных смесей, включающих перечисленные фталид- и фталиминидиносодержащие мономеры общей формулы (I).



$k = 0$ – фталиминидиносодержащие сополимерные резолы на основе двойных смесей фенолов;

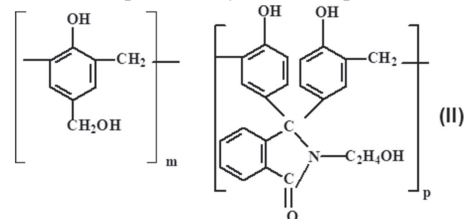
$p = 0$ – фталидсодержащие сополимерные резолы на основе двойных смесей фенолов.

На основе резолов путем их термического отверждения получено большое число различных сшитых структур, описанных в [19–26], свойства которых представлены в таблице 1. Для сравнения в последней строке таблицы приведены данные для отвержденного фенольного резолы, не содержащего карбодовых группировок.

Как видно из представленных данных, введение карбодовых группировок в состав сополимеров в большинстве случаев приводит к повышению их прочностных и термических характеристик, которые зависят как от строения мономера, так и от его количества в исходных двойных и тройных смесях фенолов.

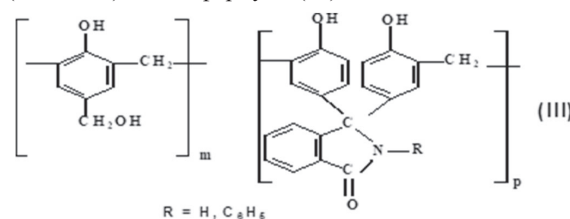
Эта зависимость более четко проявляется в случае резолов на основе двойных смесей фенолов [19–23].

Так, среди представленных в таблице отвержденных резолов этого типа максимально высокие прочностные показатели имеют сополимеры на основе ГИФФ формулы (II) за счет наличия в их структуре реакционноспособной гидроксизтильной группы при азоте фталиминидинового цикла, которая, наряду с гидроксиметильной группой, может принимать участие в процессе отверждения.



Значения $\sigma_{изг.}$ и A для них равны 76,2 МПа и 3,0 кДж/м² соответственно в сравнении с отвержденным фенольным резолом, для которого они составляют всего лишь 25,1 МПа и 1,7 кДж/м² [22].

Что касается термических характеристик, то их максимальное значение наблюдается для сополимеров на основе смеси фенола и ИФФ (или АФФ) общей формулы (III)



Значения T_{10} и T_{20} для них достигают 450 и 540°C, а коксовое число (масса коксового остатка при пиролизе) равно 60%.

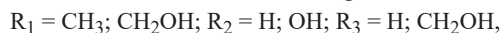
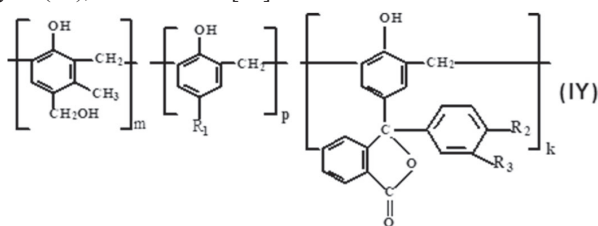
Таблица 1. Прочностные и термические показатели отвержденных резолов.

№	Содержание мономеров в исходных смесях, %							Физико-механические показатели		Низкомолекулярные, %	Термостойкость		
	ФФ	м-крезол	МФ	ДФ	ИФФ	АФФ	ГИФФ	$\sigma_{\text{изг.}}^*$, МПа	A^* , кДж/м ²		T_{10} , °C	T_{20} , °C	Кокс, %
1	40	—	—	—	—	—	—	36,3	1,2	1,8	440	490	58,0
2	40**	—	—	—	—	—	—	34,7	1,7	1,7	450	510	63,0
3	40	5	—	—	—	—	—	19,7	0,7	2,0	—	—	—
4	40	10	—	—	—	—	—	23,9	0,7	9,0	—	—	—
5	40	30	—	—	—	—	—	43,0	1,5	2,2	—	—	—
6	—	—	10	—	—	—	—	49,0	1,6	3,2	400	460	56,6
7	—	—	20	—	—	—	—	47,0	1,7	2,6	370	430	53,0
8	—	—	30	—	—	—	—	41,7	1,9	1,8	450	520	56,7
9	—	—	40	—	—	—	—	41,7	1,6	1,2	400	460	55,0
10	—	10	40	—	—	—	—	42,0	0,4	1,5	—	—	—
11	—	—	—	5	—	—	—	31,5	1,3	1,0	400	430	55,5
12	—	—	—	10	—	—	—	39,0	0,6	2,1	400	480	54,5
13	—	—	—	20	—	—	—	35,8	1,5	0,7	—	—	—
14	—	—	—	30	—	—	—	41,0	1,0	1,9	—	—	—
15	—	—	—	40	—	—	—	29,2	1,1	7,9	—	—	—
16	—	—	—	—	40	—	—	37,3	2,0	2,2	450	540	60,0
17	—	—	—	—	40*	—	—	39,0	1,25	0,1	450	540	66,0
18	—	—	—	—	—	40	—	26,0	1,0	10,1	400	480	60,0
19	—	—	—	—	—	40*	—	22,0	0,5	5,3	430	510	63,0
20	—	—	—	—	—	—	5	64,9	2,7	0,5	380	450	—
21	—	—	—	—	—	—	10	76,2	3,0	0,5	380	475	—
22	—	—	—	—	—	—	20	48,5	1,4	0,2	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	40	23,1	1,1	0,1	350	440	60,0
24	20	—	—	—	20	—	—	32,1	1,2	9,2	400	480	—
25	20	—	—	—	—	20	—	19,2	0,6	1,2	400	480	—
26	2,5	—	—	—	—	—	2,5	66,7	2,7	0,1	—	—	—
27	5	—	—	—	—	—	5	21,7	0,7	1,0	400	460	—
Отвержденный фенольный резол								25,1	1,7	2,0	—	—	—

* $\sigma_{\text{изг.}}$ и A – разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость. ** Композиты, содержащие в качестве модифицирующей добавки Zn-олигосоль *m*-карборандикарбоновой кислоты (10% от количества новолака).

Введение в их состав олигосоль *m*-карборандикарбоновой кислоты приводит к значительному повышению термостойкости (коксовый остаток повышается до 63–66% по сравнению с немодифицированными образцами) [26].

Из числа приведенных в таблице резолов следует отметить также резолы на основе фенола, *m*-крезола и ФФ (или МФ) общей формулы (IY), описанные в [25].

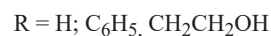
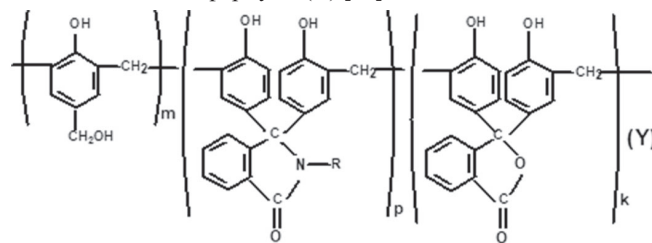


которые отличаются повышенной скоростью отверждения в сравнении с известными резоллами (продолжительность их отверждения при 180°C не превышает 1 мин 30 сек; для других резолов она составляет порядка 3 мин), что может играть важную роль при создании быстроотверждаемых электроактивных пленок и клеевых композиций.

На основании анализа результатов исследований, описанных в [19–26], можно сделать вывод, что фталид- или фталимидинсодержащие сополимеры резольного типа на основе двойных смесей за счет наличия кардовых группировок обладают повышенной скоростью отверждения, а полученные на их основе сшитые сополимеры имеют, как правило, повышенные (в сравнении с отвержденным фенольным резолом) прочностные и термические показатели в зависимости от природы фталидной или фталимидиновой добавки и ее количества.

При использовании тройных смесей, содержащих одновременно как фталидную, так и фталимидиновую добавки, удастся в ряде случаев достичь повышенных показателей за счет взаимного влияния добавок (так называемого синергетического эффекта) [23, 24].

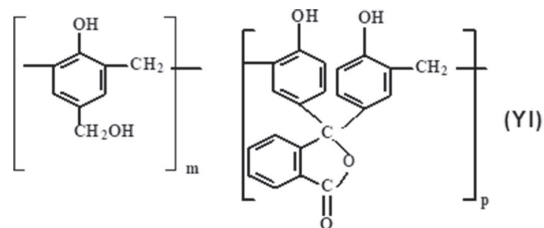
Это в полной мере относится к резолам на основе смесей фенола, ФФ и одного из фталимидинсодержащих бисфенолов (ИФФ, АФФ, ГИФФ общей формулы (Y) [24].



Сшитые сополимеры на их основе, как правило, имеют повышенные показатели в сравнении с таковыми для сополимеров на основе двойных смесей.

Так, например, сополимеры на основе тройных смесей фенола, ФФ и ГИФФ, обладают настолько высокой реакционной способностью и, соответственно, скоростью отверждения, что появляется возможность значительного снижения температуры, при которой осуществляется процесс предварительного отверждения (со 160 до 130°C), при этом образуются сополимеры с высокой термостойкостью (коксовый остаток составляет 60%) и повышенными прочностными характеристиками ($\sigma_{\text{изг.}}$ и A достигают значений 66,7 МПа и 2,7 кДж/м²) [24].

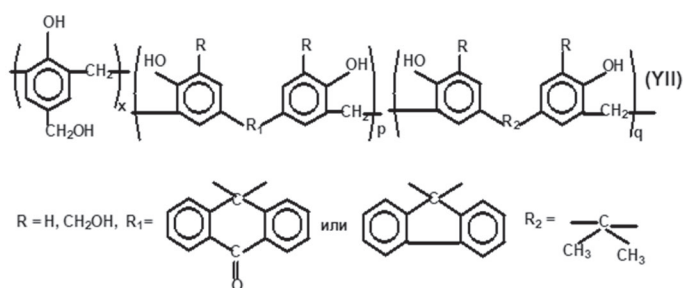
В последние годы у сополимеров на основе резолов, содержащих кардовые группировки, обнаружено новое интересное свойство – обратимый эффект электронного переключения при внешних воздействиях (механического, магнитного, светового, термического и др.) [8–10]. Благодаря этому они представляют большой интерес для электроники при создании пленочных полимерных материалов для преобразователей внешнего воздействия физических полей в электрический сигнал. Показателем их эффективности является максимальная толщина пленочного полимерного материала (T_{max}), выше которой эффект не наблюдается.



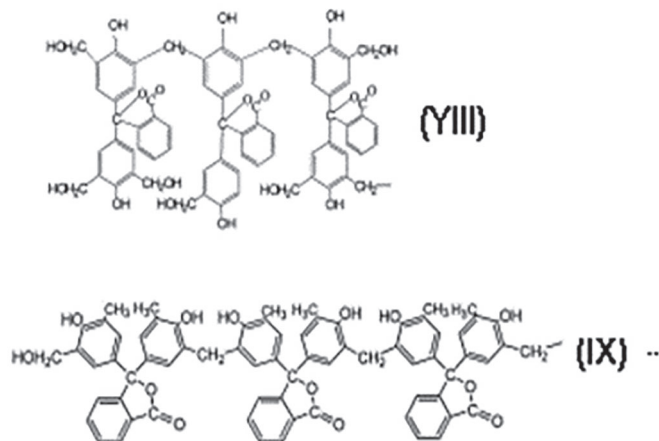
Согласно патенту РФ [8] таким эффектом обладают отвержденные резолы на основе фенола и фенолфталеина формулы (YI), при этом особенно высокий эффект имеет место при соотношении фенолфталеина и фенола 40:60. Необходимо отметить, что в этом случае сополимеры на основе фенолфталеинсодержащих резолов по показателю $T_{\max} = 14$ мкм превосходят указанные в патенте фталидсодержащие полиариленэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны, полиимиды.

По мере уменьшения количества фенолфталеина эти показатели снижаются, однако находятся на достаточно высоком уровне вплоть до концентрации фенолфталеина 5%, и даже при его количестве 2% эффект сохраняется, как это отмечено в работе [9].

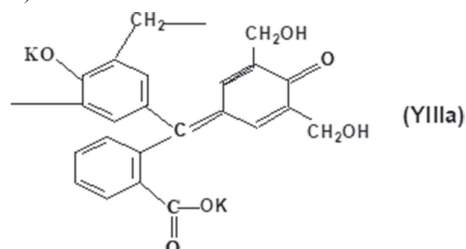
Запатентован также электроактивный полимер на основе фенолформальдегидных сополимеров резольного типа, содержащих фрагменты диарилфлуорена или диарилантрона общей формулы (YI) [10].



Максимальная толщина пленки, при которой наблюдается эффект электронного перекрытия, для некоторых образцов сополимеров достигает значения 27 мкм.



В последние годы появились публикации о возможности использования фенолформальдегидных сополимеров резольного типа, содержащих кардовые группировки (фенолфталеиновые, о-крезолфталеиновые, флуоресцеиновые), в качестве pH-сенсоров и pH-индикаторов [6, 7]. Так, резолы, полученные при взаимодействии фенолфталеина или о-крезолфталеина с формальдегидом (структуры YIII и IX соответственно в сильнощелочной среде, pH от 9 до 14), являются pH-сенсорами за счет их способности в этих условиях образовывать окрашенные соли хиноидного строения типа (YIIIa).



Все это позволяет отнести сополимеры на основе резолов, содержащих кардовые группы, к числу перспективных для использования не только в качестве высокорекреационноспособных связующих для создания термостойких композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства, но также в качестве электроактивных составляющих при изготовлении пленочных полимерных материалов для электроники и радиотехники, а также pH-сенсоров.

Однако при всех указанных достоинствах фенолформальдегидные сополимеры резольного типа имеют один существенный недостаток – пониженную стабильность в процессе хранения и транспортировки, поскольку содержащиеся в них метилольные (гидроксиметильные) HOCH₂-группы все-таки обладают определенной реакционной способностью даже при комнатной температуре. При их длительном хранении наблюдается постепенное изменение таких важных технологических характеристик как растворимость и вязкость раствора, содержание реакционноспособных метилольных групп, молекулярная масса, температура размягчения, вязкость расплава, продолжительность отверждения, что осложняет технологический процесс переработки и ограничивает их применение.

С точки зрения повышенной стабильности наиболее перспективными и получившими широкое развитие в последние годы являются фенолформальдегидные сополимеры новолачного типа, содержащие кардовые группировки. Ввиду отсутствия в структуре реакционноспособных гидроксиметильных групп они не изменяют свои технологические свойства и поэтому стабильны при длительном хранении.

По этой причине в последние 10 лет получили широкое развитие исследования в области фенолформальдегидных сополимеров новолачного типа, содержащих фталидные и (или) фталимидиновые группировки [27–39].

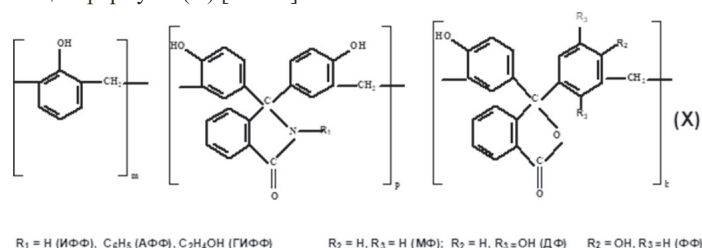
Обычно фенольные новолачи получают в водном растворе в кислой среде при соотношении фенола и формальдегида 0,8–0,9 и температуре 90–100°C [4, 5].

Сложность получения новолачов, содержащих кардовые группировки, обусловлена прежде всего тем, что используемые мономеры не растворимы в воде в кислой среде, поэтому осуществить синтез гомоноволачов в традиционно применяемых условиях не представляется возможным, как это описано при попытке получения растворимых фенолфталеин-, о-крезолфталеин- и флуоресцеинформальдегидных гомоолигомерных pH-индикаторов новолачного типа [6, 7]. Удалось получить только сополимеры резольного типа, осуществляя процесс в сильно щелочной среде. В работе [27] показано, что гомоноволачи фенолфталеина можно получить только в органическом растворителе, а в водной среде возможно осуществить процесс только в случае синтеза сополимерных новолачов, содержащих не более 40% фенолфталеина.

Вторая сложность обусловлена опасностью преждевременной сшивки в процессе синтеза, связанной с высокой реакционной способностью используемых мономеров в реакциях с формальдегидом в кислой среде. Попытки реализовать процесс их получения с использованием традиционных условий нередко сопровождалась преждевременным образованием сшитого нерастворимого неплавкого продукта.

Дальнейшие исследования по совершенствованию способа получения сополимеров новолачного типа, содержащих кардовые группировки, проведенные в ИНЭОС РАН, привели к успешному осуществлению процесса их получения. Было найдено, что скорость реакции в кислой среде в большой степени зависит не только от природы исходного мономера, но в значительной степени – от используемого количества формальдегида, а также температуры проведения реакции. Для предотвращения возможной сшивки при осуществлении процесса получения новолачов оптимальными являются следующие условия: содержание мономеров в исходных смесях от 2 до 40 вес.%, используемое количество формальдегида – 0,7 моль на 1 моль смеси фенолов, температура процесса 70–90°C, реакционная среда – кислая. В качестве кислотных катализаторов могут быть использованы соляная, фосфорная или щавелевая кислоты. В результате получена серия новых фталид- и (или) фталимидинсодержащих новолачов, которые включают кардовые

добавки в широком интервале концентраций (от 5 до 40 масс.%), общей формулы (X) [27–39].



Полученные на основе новولاков сшитые сополимеры, как правило, отличаются более высокими термическими и прочностными показателями по сравнению с отвержденным фенольным новولاком (см. таблицу 2).

Как видно из представленных в таблице данных, прочностные и термические характеристики сополимеров зависят как от природы исходных мономеров, так и от их количества в исходных смесях. Как правило, более высокие прочностные показатели имеют сополимеры, содержащие 5–10% кардовой добавки, соответственно,

более низкие показатели – при их содержании 40%. Пониженные показатели можно объяснить, вероятнее всего, более низкой степенью сшивки сополимеров (содержание растворимых низкомолекулярных веществ повышается по мере повышения количества кардового мономера)

Влияние природы исходных мономеров более наглядно можно наблюдать на серии новولاков на основе двойных смесей, содержащих фенол и одну из фталид- или фталимидинсодержащих добавок (ФФ, МФ, ИФФ, АФФ и ГИФФ [27–30, 33–38]. Прочностные характеристики сополимеров возрастают в зависимости от природы используемых мономеров в следующей последовательности: ФФ < МФ < АФФ < ИФФ < ГИФФ.

Из числа сополимеров, приведенных в таблице 2, следует выделить сополимеры на основе ГИФФ, которые имеют максимальные физико-механические показатели и достаточно высокие термические характеристики [29, 37], что обусловлено, как это было отмечено ранее при описании резолов, наличием при атоме азота фталимидинового цикла реакционноспособной гидроксиэтильной группы, которая оказывает влияние на свойства соолигомеров в процессе их синтеза и особенно при их термическом отверждении.

Таблица 2. Прочностные и термические характеристики сополимеров, содержащих кардовые группировки (отвердитель – уротропин).

№	Содержание мономеров в исходных смесях, %					Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %	Термостойкость		
	ФФ	МФ	ИФФ	АФФ	ГИФФ	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	A, кДж/м ²		T ₁₀ , °C	T ₂₀ , °C	Кокс, %
1	5,0	–	–	–	–	32,5	1,3	3,2	440	470	56
2	40,0	–	–	–	–	30,3	1,1	13,2	340	440	58
3	–	5,0	–	–	–	37,8	1,6	2,6	410	470	61
4	–	10,0	–	–	–	65,8	2,1	2,7	460	520	–
5	–	20,0	–	–	–	64,2	2,6	5,7	360	450	59
6	–	40,0	–	–	–	37,8	1,6	7,5	390	475	61
7	–	–	5,0	–	–	50,0	1,8	1,1	400	450	–
8	–	–	10,0	–	–	61,3	3,3	1,5	400	450	64
9	–	–	20,0	–	–	44,4	2,8	1,2	–	–	–
10	–	–	40,0	–	–	24,3	1,0	2,8	–	–	–
11	–	–	–	5,0	–	59,2	2,0	0,1	425	520	64
12	–	–	–	10,0	–	60,0	2,2	0,2	425	490	–
13	–	–	–	20,0	–	51,6	1,9	2,7	–	–	–
14	–	–	–	30,0	–	28,1	1,5	0,2	425	490	–
15	–	–	–	–	5,0	69,0	3,4	0,1	400	460	58
16	–	–	–	–	10,0	61,3	1,8	0,1	–	–	–
17	–	–	–	–	20,0	61,0	2,4	0,1	415	485	–
18	–	–	–	–	30,0	32,2	1,3	0,5	–	–	–
19	–	–	–	–	40,0	27,1	1,1	2,8	360	445	–
20	1,5	–	1,5	–	–	81,6	4,9	0,1	470	520	66
21	2,5	–	2,5	–	–	72,6	3,3	0,1	455	500	60
22	5,0	–	5,0	–	–	50,9	1,5	3,5	–	–	–
23	10,0	–	10,0	–	–	48,9	1,6	14,3	–	–	–
24	20,0	–	20,0	–	–	39,8	1,6	14,0	400	520	65
25	1,5	–	–	1,5	–	55,5	2,7	0,1	–	–	–
26	2,5	–	–	2,5	–	63,8	2,6	0,1	455	505	56
27	5,0	–	–	5,0	–	69,4	2,8	0,1	–	–	–
28	10,0	–	–	10,0	–	55,0	1,7	0,7	450	500	60
29	20,0	–	–	20,0	–	33,2	1,6	8,1	–	–	–
30	–	2,5	2,5	–	–	57,0	3,0	1,1	460	515	62
31	–	5,0	5,0	–	–	57,1	2,8	6,5	–	–	–
32	–	10,0	10,0	–	–	34,7	1,5	9,5	440	515	53
33	–	20,0	20,0	–	–	14,0	1,2	40,3	–	–	–
34	–	1,5	–	1,5	–	44,6	1,5	1,5	440	515	53
35	–	2,5	–	2,5	–	68,0	3,6	2,2	500	540	60
36	–	5,0	–	5,0	–	38,4	2,6	6,5	–	–	–
37	–	10,0	–	10,0	–	36,1	1,8	2,1	–	–	–
38	–	20,0	–	20,0	–	35,7	1,5	4,2	420	450	62
39	2,5	–	–	–	2,5	27,0	0,6	13,9	–	–	–
40	5,0	–	–	–	5,0	36,0	1,0	18,7	460	530	67,1
41	10,0	–	–	–	10,0	44,5	2,4	0,1	–	–	–
42	20,0	–	–	–	20,0	67,0	2,7	0,3	350	480	58,1

При их отверждении наряду с взаимодействием с отвердителем одновременно протекают процессы химических превращений с участием гидроксиэтильных групп, что оказывает влияние как на ход процесса отверждения (высокая скорость), так и на прочностные и термические свойства образующихся сшитых сополимеров, структура которых имеет вид:

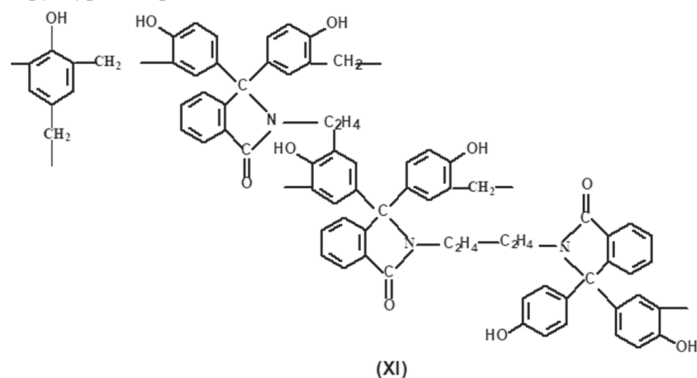
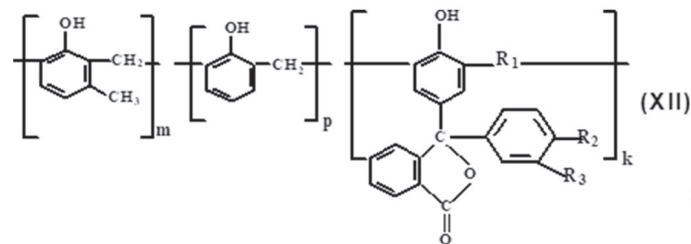


Таблица 3. Физико-механические показатели отвержденных новолаков на основе двойных смесей фенола и фталид- или фталимидинсодержащей добавки (содержание мономера в исходной смеси 5%, отвердитель – уротропин в количестве 10% от массы новолака).

№ сополимера из табл. 1	Мономер	Физико-механические показатели		Термостойкость		
		$\sigma_{изг.}$, МПа	A, кДж/м ²	T ₁₀ , °C	T ₂₀ , °C	Коксовый остаток, %
1	ФФ	32,5	1,3	440	480	56
3	МФ	37,8	1,6	410	470	61
8	ИФФ	61,3	3,3	400	450	64
11	АФФ	59,2	2,0	425	490	64
15	ГИФФ	69,0	3,4	470	505	58
Фенольный новолак		37,2	1,7	420	480	58

Наряду с новолаками на основе ГИФФ, обладающими высокой скоростью отверждения, известны фталидсодержащие соолигомеры новолачного типа, дополнительно содержащие м-крезол формулы (XII), что обусловлено высокой реакционной способностью данного мономера [30, 38].

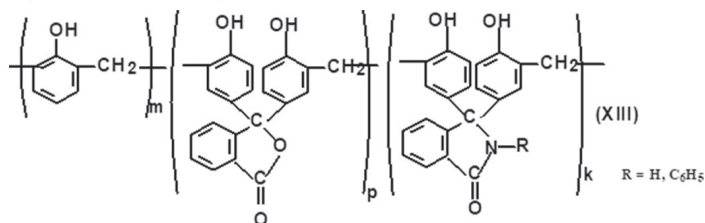


где R_1 — H ; CH_2 — ; $R_2 = H$; OH ; $R_3 = H$; CH_2 — ;

Таким образом, фталид- или фталимидинсодержащие соолигомеры новолачного типа на основе двойных смесей за счет наличия кардовых группировок обладают высокой скоростью отверждения, а полученные на их основе сшитые сополимеры в зависимости от природы фталидной или фталимидиновой добавки и ее количества в исходных смесях имеют повышенные прочностные и термические показатели.

Новолаки с кардовыми группировками, полученные на основе тройных смесей, включающих одновременно один из фталидсодержащих моно- или бис-фенолов (МФ или ФФ) и один из фтали-

мидинсодержащих бисфенолов (ИФФ, АФФ или ГИФФ), за счет их взаимного влияния отличаются повышенными показателями. Более всего это проявляется в случае использования фенола, ФФ и ИФФ (или АФФ), описанных в [31, 39], общей формулы (XIII) (см. данные табл. 4).



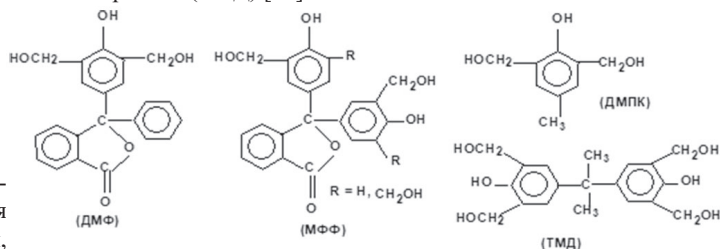
Как видно из данных таблицы 4, максимально достигнутые значения $\sigma_{изг.}$ и A имеет сополимер на основе смеси, содержащей 1,5% ФФ и 1,5% имиды фенолфталеина (81,6 МПа и 4,9 кДж/м²), в то время как для сополимеров на основе двойных смесей фенолов эти показатели не превышают 62,0 МПа и 3,3 кДж/м².

Эффект взаимного влияния фталид- и фталимидинсодержащих бисфенолов можно также наблюдать на примере сополимеров на основе смесей фенола, ФФ и ГИФФ. В этом случае данный эффект сказывается на показателях термостойкости, особенно ярко выраженный для сополимера, содержащего по 5% ФФ и ГИФФ.

Данный эффект имеет место также для отвержденных новолаков на основе фенола, МФ и имиды (или анилида) фенолфталеина [32].

До сих пор речь шла о сополимерах, полученных при отверждении новолаков с использованием традиционного применяемого отвердителя – уротропина (гексаметиленetetрамина, ГМТА). Однако процесс получения новолаков в этом случае сопровождается выделением легколетучих низкомолекулярных веществ (формальдегида, аммиака и других), что ухудшает экологические условия производства, а также является причиной повышенной пористости композиционных материалов на их основе. Кроме того, наличие в их структуре жестко сцепленных метиленовыми мостиками ароматических колец нередко приводит к получению материалов со сравнительно невысокими физико-механическими показателями.

Поэтому в последние годы уделено большое внимание поиску новых отвердителей, лишенных указанных недостатков, в первую очередь из числа гидроксиметильных (метилольных) производных фенолов. К ним относятся диметилольное производное п-крезола (ДМПК) [40, 41], метилольные производные фенолфталеина (МФФ) [42], диметилольное производное фталидсодержащего монофенола (ДМФ) [43, 44] и тетраметилольное производное дифенилолпропана (ТМД) [40].



При их использовании не наблюдается выделения токсичных легколетучих низкомолекулярных веществ. Сшивка осуществляется через более гибкую цепочку, что положительно сказывается на прочностных показателях сополимеров, что особенно заметно при высоком содержании кардовой добавки, как это можно видеть на примере отверждения новолаков с использованием ДМПК (см. табл. 5).

Таблица 4. Физико-механические показатели сополимеров (отвердитель ГМТА).

Состав исходных смесей, %			Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %
Фенол	ФФ	ИФФ	$\sigma_{изг.}$, МПа	A, кДж/м ²	
97	1,5	1,5	81,6	4,9	0,1
95	2,5	2,5	72,6	3,3	0,1
90	5	5	50,9	1,5	3,5
80	10	10	48,9	1,6	14,3
60	20	20	39,8	1,6	14,0
Отвержденные новолаки на основе двойных смесей с ФФ [27, 33]			30,3–56,5	0,8–1,5	2,6–15,7
Отвержденные новолаки на основе двойных смесей с ИФФ [28, 36]			24,1–62,0	1,0–3,3	0,1–4,8

Таблица 5. Прочностные характеристики сополимеров.

№ п/п	Исходный сомономер	Отвердитель	Количество отвердителя, % от массы новолка	Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %
				$\sigma_{изг.}$, МПа	A, кДж/м ²	
1	ФФ	ДМПК	36	30,6	0,8	15,7
2	ФФ	ГМТА	10	30,3	1,1	13,2
3	МФ	ДМПК	36	83,7	3,4	0,8
4	МФ	ГМТА	10	37,8	1,6	7,5
5	ИФФ	ДМПК	36	31,5	1,2	4,2
6	ИФФ	ГМТА	10	24,3	1,0	2,8
7	АФФ	ДМПК	36	43,0	1,1	6,3
8	АФФ	ГМТА	10	Образцы хрупкие		

Так, например, при отверждении новолка, содержащего 40% МФ, при использовании ДМПК в качестве отвердителя образуется сополимер с более высокими прочностными показателями ($\sigma_{изг.}$ и A составляют 83,7 МПа и 3,4 кДж/м²), чем в случае использования уротропина (данные физико-механические показатели вдвое ниже – 37,8 МПа и 1,6 кДж/м²), что обусловлено более ровным протеканием процесса отверждения.

Таким образом, описанные в обзоре сополимеры нового поколения, обладающие комплексом ценных свойств, с точки зрения возможностей практического использования представляют интерес не только для создания термостойких материалов традиционного назначения, но и в качестве новых ценных “умных” полимеров, например, полимеров, проявляющих эффект электронного переключения в результате внешних воздействий, а также pH-сенсоров.

Литература

1. Застрогина О.Б., Долматовский М.Г., Швец Н.И., Минаков В.Т., Борбатько С.Л. // Авиационные материалы и технологии. Научно-технический сборник, 2005, В. 2, С. 55.
2. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Чурсова Л.В., Петухов В.И., Макрушин К.В., Постнов В.И. Патент РФ № 2330050, 27.07.2008 (Бюл. №20).
3. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Чурсова Л.В., Петухов В.И., Макрушин К.В., Постнов В.И., Ракитина В.П. Патент РФ № 2333922, 20.09.2008 (Бюл. №26).
4. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе М.: Химия, 1983, 280 с.
5. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964, 784 с.
6. Zhihong Liu, Shuyu Gao, Tianlu Chen // J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. 2005, V.43, P. 1019.
7. Zhihong Liu, Juneeng Liu, Tianlu Chen // J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. 2005, V.43, P. 3447.
8. Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. Патент РФ № 2256967 20.07.2005 (Бюл. № 20).
9. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А, 2009, №3, С. 399.
10. Салазкин С.Н., Мачуленко Л.Н., Лачинов А.Н. Патент РФ № 2559358, опубл. 10.08.2015 (Бюл. № 22).
11. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии, 1973, Т. 42, В. 7, С. 1225.
12. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, 417 с.
13. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов, С-П.: Наука, 2012, 409 с.
14. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А. Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий Б.А., Киселев В.Ф., Яременко В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1085.
15. Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1952.
16. Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2304.
17. Шитиков В.К., Сергеев В.А., Киселев Б.А., Степанова В.Н., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С., Файдель И.Я., Евтеева С.А., Коган А.С. А.с. № 713876 СССР (Бюл. № 5).
18. Киселев Б.А., Степанова В.Н., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С., Рябев В.С., Файдель И.Я., Коган А.С., Хазова И.П. А.с. № 1008212 СССР // Бюл. № 12).
19. Мачуленко Л.Н., Сереева А.С., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. // Пласт. массы, 2009, №12, С. 37.
20. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. // Пласт. массы, 2009, №9, С.20.
21. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2012, №9, С. 21.
22. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2011, №6, С.24.
23. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Комарова Л.И., Абросимова А.И., Салазкин С.Н. // Пласт. массы, 2007, № 12, С. 12.
24. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2012, №6, С. 31.
25. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Шитиков В.К. Патент РФ №2463315, 10.10.2012 (Бюл. № 28).
26. Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Мачуленко Л.Н., Бекасова Н.И., Сурикова М.А. // Пласт. массы, 2008, № 7 С.36.
27. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18.
28. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2014 № 3–4, С.15.
29. Мачуленко, Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Петрушина Т.Е., Комарова Л.И., Бузин М.И. // Пласт. массы, 2014, №11–12, С.26.
30. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И. // Пласт. массы, 2015 № 9-10, С. 36.
31. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Потопаева А.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И. // Пласт. массы, 2016, №3–4, С.28.
32. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Клеменкова, З.С., Бузин М.И. // Пласт. массы, 2016, №11–12, С. 13–15.
33. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2442797, 20.02.2012 (Бюл. № 5).
34. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2442798, 20.02.2012 (Бюл. № 5).
35. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Шитиков В.К. Патент РФ №2463315, 10.10.2012. (Бюл. № 28).
36. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2474591, 10.02.2013 (Бюл. № 4).
37. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А. Патент РФ № 2521341, опубл. 27.06.2014 (Бюл. № 12).
38. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Донецкая С.А., Нечаев А.И. Патент РФ № 2549834, опубл. 27.04.2015 (Бюл. № 12).
39. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2569310, опубл. 20.11.2015 (Бюл. № 32).
40. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Чижова Н.В., Кудрявцева Н.В. // Высокомолек. Соед., Б, 1995, Т. 37, С.1043.
41. Шитиков В.К., Корнеев С.А., Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Петровский П.В., Комарова Л.И., Полищук О.Ф. // Высокомолек. Соед., Б, 2004, Т.46, №11. С. 1970.
42. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Хребтова С.Б., Дмитриев А.В., Никаноров В.А., П.В.Петровский В.А., Комарова Л.И., Корнеев С.А., Салазкин С.Н. // Пласт. массы, 2003, №3, С.15.
43. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Донецкая С.А., Нечаев А.И. Патент РФ № 2425064, опубл. 27.07.2011 (Бюл. № 21).
44. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Донецкая С.А., Комарова Л.И., Петровский П.В. // Пласт. массы, 2013, № 5, С. 24.

Олигоуретанэпоксиды на основе изофорондиизоцианата как модификаторы адгезионных свойств эпоксидных клеев

Oligourethaneepoxides based on isophorone diisocyanate as adhesion modifiers for epoxy adhesives

В.Ф. МАТЮШОВ, А.Л. ТОЛСТОВ, Е.В. ЛЕБЕДЕВ

V.F. MATYUSHOV, A.L. TOLSTOV, E.V. LEBEDEV

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

tolstov.aleksandr@rambler.ru

Исследовано влияние новых олигоуретанэпоксидных олигомеров на основе изофорондиизоцианата и олигопропиленгликолей различной молекулярной массы как модификаторов эпоксидных смол. Модифицированные эпоксидные клеевые композиции обладают пониженной вязкостью и высокой адгезией к субстрату, что обеспечивает их применение как адгезивов различного назначения.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, олигоуретанэпоксиды, адгезивы, модификация, микрофазовое разделение, свойства

An effect of novel oligourethaneepoxide oligomers based on isophorone diisocyanate and oligo(propylene glycol)s of different molecular masses as modifiers of epoxy resins was evaluated. Modified epoxy adhesives are characterized by reduced viscosity, enhanced adhesion to substrate, that allows to use them in the variety areas of application.

Keywords: epoxy resins, oligourethaneepoxides, adhesives, modification, microphase separation, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-17-20

Введение

Проблеме улучшения свойств эпоксидных полимеров введением эластомеров посвящены многочисленные исследования. Создание двухфазной структуры отвержденного полиэпоксида, в которой эластомер находится в виде включений нано- и микроуровня, позволяет существенно повысить его деформационные свойства и работу разрушения [1]. Термодинамическая совместимость компонентов определяет фазовое состояние отвержденных композиций [2]. Предложен механизм сопротивления разрастанию трещин модифицированных эпоксидных смол, состоящий в более эффективной диссипации энергии деформации в вершинах трещин [3, 4].

В системах эпоксидная смола – каучук с концевыми эпоксидными и аминогруппами средний размер частиц составляет 1–4 мкм, а линейный размер отдельных частиц эластомерной фазы может достигать 20 мкм. Результатом подобной модификации композиций является заметное повышение энергии разрушения отвержденных образцов при ударе, что обусловлено ростом пластической зоны в вершине трещины вследствие уменьшения предела текучести [5].

В другой работе [6] детально исследовано влияние кинетики сшивки (вулканизации) на механизм разделения фаз. В частности, регулируя скорость сшивки можно направленно менять морфологию несовместимых или частично совместимых полимерных систем, получая мультифазные системы с различной степенью обогащения фаз, регулируя подобным способом характеристики конечных материалов.

В работе [7] сделаны важные заключения о зависимости морфологии от состава и условий приготовления эпоксидных полимеров, модифицированных каучуком. Увеличение температуры сшивки и рост содержания эластомера в смеси приводят к увеличению размера частиц дисперсной фазы. При этом доля дисперсной фазы уменьшается с ростом температуры сшивки. Частицы дисперсной фазы содержат значительное количество эпоксидного полимера, что, в свою очередь, приводит к вторичному фазовому разделению в диспергированных частицах. Вязкость в точке помутнения не зависит от температуры сшивки и первоначальной концентрации эластомера.

Проанализировав известные результаты исследований, можно сформулировать основные требования к эластомерным модификаторам эпоксидных смол.

В первую очередь, модификатор должен быть совместим с исходным эпоксидным полимером, но при этом в некоторой точке до начала желатинизации должно происходить фазовое разделение в системе [8]. Для многих приложений важным условием является использование эпоксидных композиций с пониженной вязкостью. Дешевизна исходных компонентов и простота синтеза модификатора также играют немаловажную роль в конкурентоспособности эпоксидных клеевых композиций.

В настоящей работе исследовано влияние новых эпоксидных олигомеров (ЭПО) как модификаторов эпоксидных смол для создания модифицированных эпоксидных клеевых композиций различного назначения.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных компонентов использовали эпоксидную диановую смолу (ЭС) марки ЭП-828 и отвердитель диэтилентриамин (ДЭТА) в эквивалентных количествах. Важным преимуществом выбранных компонентов является их хорошая совместимость между собой и с эластомерными модификаторами в широком диапазоне составов исходной реакционной смеси. Помутнение исходной реакционной системы при отверждении связано с процессом расслоения, который происходит вследствие образования промежуточных продуктов взаимодействия эпоксидного олигомера с низкомолекулярным отвердителем.

Для синтеза эластомерных модификаторов использовали олигопропилендиолы (ОПД) со средневесовой ММ (M_w) равной 1000 (марки Rosopol-1002), 2000 (марки Voranol), 3500 (марки Rosopol-3502), 4000 (марки Rosopol DE 4020), изофорондиизоцианат (ИФДИ), а также глицидол и ЭС для введения в химическую структуру эластомерных модификаторов эпоксидных групп. Очистку ОПД от избыточной флаги проводили сушкой при пониженном давлении до содержания H_2O менее 0,1% масс. Глицидол перегоняли в вакууме. Выбор ИФДИ как изоцианатного компонента обусловлен двумя причинами: (1) большим различием в реакционной способности его изоцианатных групп [9], что исключает вероятность удлинения цепи ЭПО и (2) образованием некристаллизующих уретановых блоков со слабым взаимодействием, что предполагает пониженную вязкость эпоксидных олигомеров на его основе.

Синтез ЭПО проводили, используя три основных метода – форполимерный (модификатор обозначен индексом Ф), аддуктовый (индекс А), и блочный (индекс Б). При использовании форполимерного метода первоначально проводили взаимодействие ОПД с ИФДИ при молярном соотношении 1:2, после чего в реакционную систему добавляли глицидол с целью введения в олигомер концевых эпоксидных групп.

Согласно аддуктовому методу, на первой стадии синтезировали изоцианат-содержащий аддукт из смеси ИФДИ и глицидола при их молярном соотношении 1:1, который далее использовали в реакции с ОПД.

В соответствии с блочным методом синтеза, на первой стадии получали форполимер на основе ОПД и ИФДИ, после чего на второй стадии его вводили в избыток (по гидроксильным группам) эпоксидного олигомера. Результатом такого взаимодействия является раствор ЭПО блочной структуры в ЭС. Все стадии уретанообразования проводили в присутствии 0,1% масс. катализатора – дибутилдилаурата олова. Синтезированные модификаторы идентифицировались по ММ использованного ОПД и методу его синтеза: ЭПОА-1000, ЭПОФ-2000, ЭПОА-2000 и т.д.

Адгезионные свойства клеевых композиций оценивали по показателю прочности на сдвиг склеенных плоских стальных пластин (сталь марки Ст-3) без дополнительной обработки на разрывной машине Instron 1122 в соответствии с ДСТУ EN 2692:2005. Вязкость модификаторов и эпоксидных композиций измеряли по методу Хепплера при 25°C. Теплофизические характеристики эпоксидных композиций до и после отверждения определяли, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q2000. ИК спектральные исследования проводили в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹ с точностью 0,5 см⁻¹ на приборе Bruker Tensor 37. Измерение оптической прозрачности проводили на УФ-спектрофотометре ULAB 108UV при длине волны 550 нм.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь, в данной работе было интересно сравнить вязкость синтезированных ЭПО модификаторов и их смесей с ЭС. В табл. 1 приведены экспериментальные значения вязкости наиболее перспективных с практической точки зрения ЭПО и их смесей с эпоксидным олигомером.

Таблица 1. Состав и характеристики модифицированных эпоксидных композиций.

№ п/п	Модификатор	Соотношение ЭС:ЭПО, масс.ч.	Вязкость, Па·с	Адгезия, МПа
1	ЭПОА-1000	0:100	160	–
2		85:15	20	11,4
3		70:30	29	13,3
4	ЭПОФ-2000	0:100	31,9	1,3
5		85:15	15,3	9,7
6		0:100	34,7	–
7	ЭПОА-2000	85:15	15	10,6
8		70:30	17	20,1
9	ЭПОФ-3500	0:100	15,8	–
10	ЭПОА-3500	0:100	15,8	–
11		85:15	14,7	13,5
12		70:30	15,2	16,2
13	ЭПОА-4000	0:100	13,0	–
14		85:15	13,6	12,6
15		70:30	14,7	10,0
16	ЭПОБ-4000 ¹⁾	85:15	23,8	18,0
17	ЭПОБ-4000 ²⁾	85:15	28,4	19,9

¹⁾ на основе ИФДИ;

²⁾ на основе ТДИ (смесь 2,4-/2,6-изомеров 80:20 масс.)

Вязкость синтезированных ЭПО увеличивается с уменьшением молекулярной массы олигопропилендиолов, использованных для их синтеза (рис. 1).

Это связано с ростом концентрации уретановых групп в ряду модификаторов *обр.13* < *обр.10* < *обр.6* < *обр.1* (табл. 1). Однако при этом фактор влияния концентрации полярных групп превалирует над снижением общей молекулярной массы ЭПО.

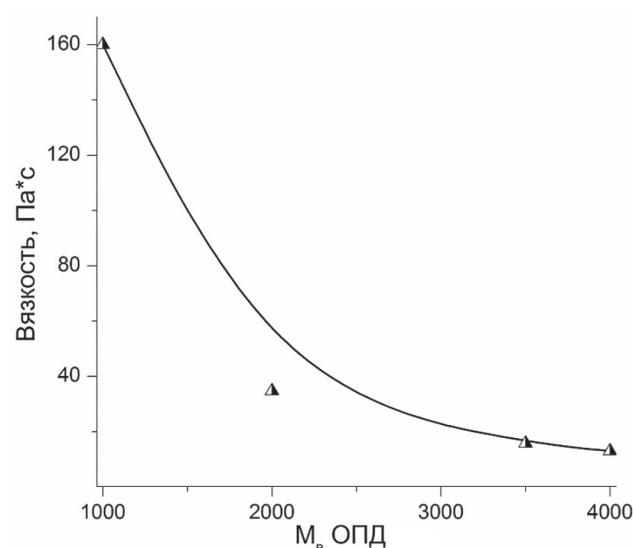


Рис. 1. Зависимость вязкости синтезированных эпоксидных модификаторов от ММ олигопропилендиола.

Метод получения ЭПО (форполимерный, аддуктовый) практически не оказывает влияния на вязкость модифицированных данными олигомерами эпоксидных смол (*обр.5* и *обр.7*). Показатели вязкости олигомерных модификаторов, полученных на основе олигопропилендиолов с ММ 3500 и 4000, а также их смесей с ЭС имеют близкие значения и вполне соизмеримы с вязкостью исходной эпоксидной смолы (13,7 Па·с).

Блочный способ синтеза ЭПО, заключающийся во взаимодействии форполимера с концевыми изоцианатными группами с гидроксильными группами ЭС (*обр.16* и *обр.17*), приводит к получению более вязких смесей при одинаковой концентрации эластомерной составляющей.

Необходимо отметить, что все ЭПО и их смеси с эпоксидным олигомером, кроме ЭПОА-1000, прозрачны после приготовления и сохраняют стабильность при длительном хранении. Композиции на основе ЭПОА-2000 мутнеют через 6 месяцев хранения при комнатной температуре, однако после перемешивания при температуре 40–50°C приобретают исходную прозрачность. Остальные модификаторы и их смеси с эпоксидной смолой при хранении своих характеристик не изменяют.

Отверждение ЭПО и модифицированных эпоксидных систем проводили с помощью алифатических аминов (ДЭТА) при 22°C с последующим доотверждением при температуре 120°C в течение 4 ч. При введении отвердителя в ЭПО или его смесь с ЭС при комнатной температуре первоначально образуется прозрачная система, которая по мере взаимодействия эпоксидных групп олигомеров и аминогрупп отвердителя необратимо теряет прозрачность. Кинетику процесса отверждения исследовали спектральными методами.

Изменение прозрачности образцов исходной и модифицированной ЭС в виде пленок толщиной 20 мкм в процессе отверждения оценивали в видимой области спектра при длине волны 550 нм (рис. 2а). Видно, что на начальном этапе отверждения (< 1 ч) заметных изменений прозрачности композиций не наблюдается. Однако в дальнейшем (> 1,5 ч) для модифицированной системы отмечается резкая потеря прозрачности, основной эффект которой наблюдается во временном интервале 3–6 ч после начала отверждения. В то же время для немодифицированной ЭС данного эффекта не наблюдается, и отвержденный эпоксидный полимер остается прозрачным. Для полностью отвержденной ЭС и ее модифицированного аналога степень поглощения излучения с $\lambda = 550$ нм составляет 25 и 73% соответственно, что обусловлено различной степенью микрогетерогенности систем.

На рис. 2б показана кинетика отверждения исходной ЭС и ее модифицированного аналога при «холодном» отверждении. Концентрацию эпоксидных групп рассчитывали по данным ИК-спектральных исследований по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения при 916 см⁻¹. При отверждении немодифицированной ЭС закономерность изменения концентрации эпоксидных групп носит экспоненциальный характер. Суще-

ственный расход эпоксидных групп наблюдается в течение первых 24 ч и достигает 27%, тогда как в дальнейшем уменьшение концентрации эпоксидных групп не превышает 11% за 24 ч. Через 7 суток «холодного» отверждения концентрация эпоксидных групп достигает 39,5% с тенденцией к медленному уменьшению (~2% на каждые последующие 24 ч). Для модифицированной композиции в течение первых 24 ч расход эпоксидных групп достигает 40 %, тогда как далее реакция протекает очень медленно ($\Delta C_{\text{эпоксид}} \sim 0,5\%$ на каждые последующие 24 ч). Необходимо отметить, что для модифицированной эпоксидной системы точка помутнения (активизация процессов микрофазового разделения) происходит на начальном этапе реакции, когда конверсия эпоксидных групп составляет менее 8%.

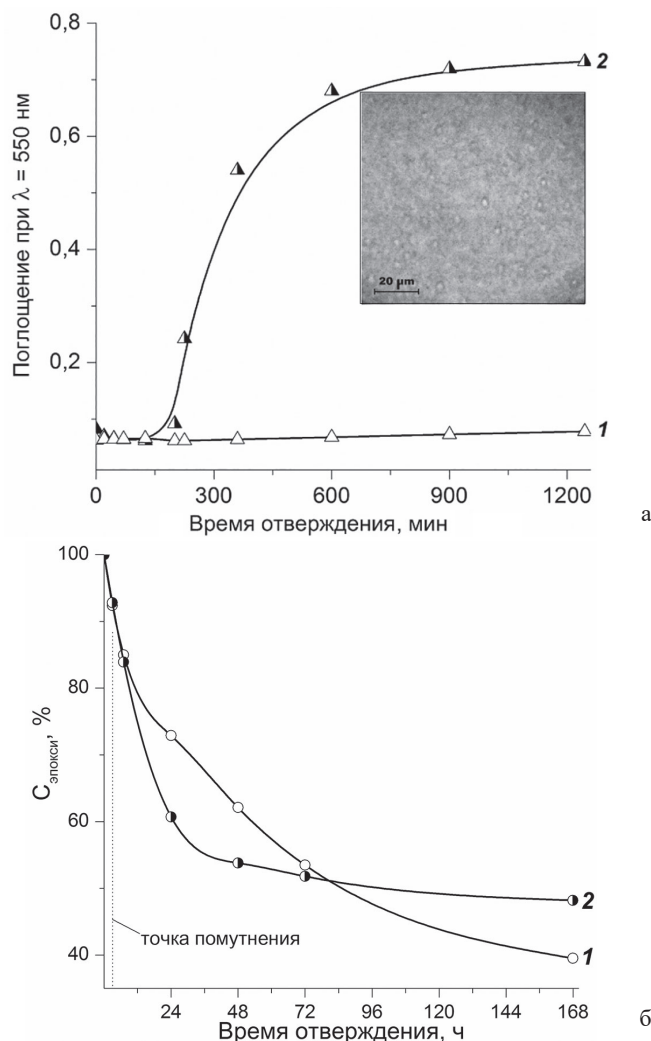


Рис. 2. Изменение прозрачности пленок (во вставке – микрофотография среза образца модифицированной ЭС (а) и концентрации эпоксидных групп (б) со временем при «холодном» отверждении эпоксидных композиций (15°C): ЭС (1), ЭС/ЭПОА-4000 = 85:15 (2).

Согласно результатам морфологических исследований (рис.2а, вставка), проведенных методом оптической микроскопии, на микрофотографии среза модифицированной эпоксидной композиции состава ЭС:ЭПОА-4000 = 85:15 масс.ч видна четко выраженная микрогетерогенная структура системы, средний размер дисперсной фазы которой составляет $4,2 \pm 0,2$ мкм. Отвержденная немодифицированная ЭС обладает гомогенной структурой, для которой наличие фазовой неоднородности может быть связано только с изменением условий отверждения.

Образование микрогетерогенной структуры в композициях на основе модифицированной ЭС подтверждается данными ДСК (рис. 3).

Анализ теплофизических свойств был проведен на примере *обр. 7* и *обр. 14* (см. табл. 1) с соотношением ЭС:ЭПО = 85:15 (масс.ч.), отвержденных ДЭТА при температуре 120°C. На кривых ДСК отвержденных композиций наблюдается два перехода стеклования ($T_{\text{ст}}$), соответствующие расстекловыванию олигоэфирной (ОПД) фазы (низкотемпературный переход в диапазоне -60...-75°C) и

эпоксидной матрицы (100...120°C), отвержденной ДЭТА (высокотемпературный переход). Для сравнения приведена термограмма ДСК немодифицированной ЭС, отвержденной ДЭТА в аналогичных условиях. Сравнительный анализ $T_{\text{ст}}$ матрицы показал, что у отвержденной ЭС и ее смесей с ЭПО указанный релаксационный переход лежит в одном температурном диапазоне, что свидетельствует о высокой степени фазового разделения компонентов систем в процессе их отверждения (ЭС и ЭПО). При этом рост $T_{\text{ст}}$ при введении ЭПО пропорционален концентрации уретановых групп в смеси и обусловлен высокой степенью взаимодействия между полярными уретановыми группами ЭПО и эпоксидной матрицей. Температурное положение $T_{\text{ст}}$ олигоэфирной составляющей непосредственно связано с M_n ОПД, а изменение удельной теплоемкости ΔC_p в этой области – с различием в степени микрофазового разделения компонентов смешанной системы.

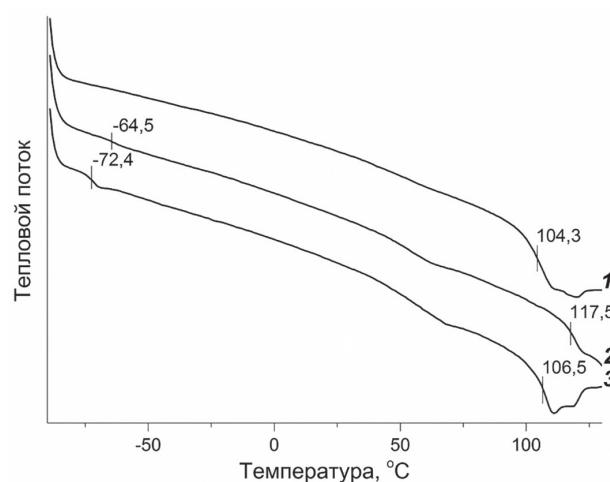


Рис. 3. ДСК термограммы образцов отвержденных эпоксидных композиций: ЭС (1), ЭС/ЭПОА-2000 (2) и ЭС/ЭПОА-4000 (3).

Характерная для отвержденных модифицированных эпоксидных композиций зависимость прочности адгезионных соединений на сдвиг к металлу (сталь Ст-3) от содержания олигомерного модификатора ЭПОФ-2000 отражена на рис. 4. Кривая зависимости проходит через максимум при содержании ЭПО 30–50 масс.ч. Для остальных образцов эпоксидных модификаторов адгезионные характеристики приведены в табл. 1. В целом модифицирование эпоксидного олигомера введением ЭПО приводит к заметному увеличению адгезионной прочности соединений при содержании модификатора до 50%. При этом показатель прочности адгезионного соединения, полученный при использовании исходной ЭС, отвержденной в аналогичных условиях, равен 7,8 МПа, что заметно меньше, чем для модифицированных систем.

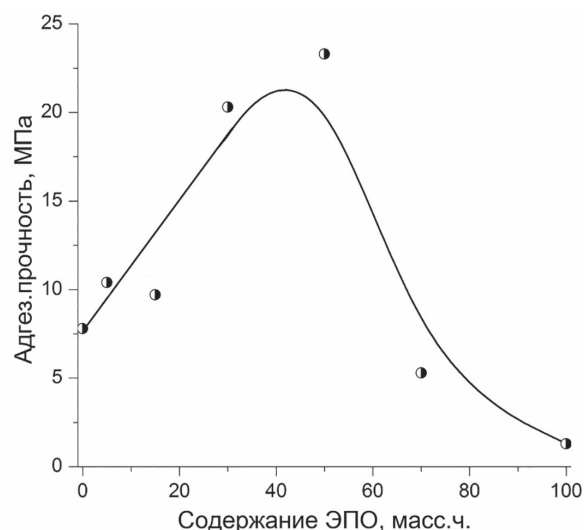


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности модифицированной ЭС от содержания модификатора.

Наиболее близкими к оптимальным значениям вязкости и адгезионной прочности являются образцы на основе модификаторов ЭПО-2000 и ЭПО-3500 с содержанием модифицирующей добавки

до 30 масс.ч. Синтез ЭПО путем введения изоцианат-содержащего форполимера в ЭС (*обр. 16 и обр. 17*) приводит к росту адгезионной прочности композиций, однако при этом наблюдается рост вязкости модифицированной системы, что может усложнить технологию их применения.

Проведенные исследования позволили на основе эпоксидной смолы ЭП-828 и синтезированного модификатора ЭПО-4000 разработать эпоксидный клей со следующими характеристиками (в скобках указаны характеристики композиции без модификатора ЭПО-4000):

- вязкость по Хепплеру, Па·с	2,6 (13,7)
- адгезионная прочность на сдвиг, МПа	
при «горячем» отверждении (120°C/4 ч)	23,0 (14,6)
при «холодном» отверждении (15°C/7 сут)	16,7 (11,0)

Литература

- Кулик Т.А., Кочергин Ю.С., Липская В.А., Гончарова О.В., Высоцкая Г.В., Веселовский Р.А., Зайцев Ю.С., Аскадский А.А. Исследование физико-механических и релаксационных свойств модифицированных каучуками эпоксидных композиций // Композиционные полимерные материалы. 1983. №19. С. 11–14.
- Рогинская Г.Ф., Волкова В.П., Чалых А.Е., Матвеева В.В., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. О механизме формирования структуры эпоксидно-каучуковых композиций // Докл. АН СССР. 1980. Т.252. №2. С. 402–405.
- Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies // Polymer. 1983. Vol.24. Iss.10. P. 1341–1354.
- Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria // Polymer. 1983. Vol.24. Iss.10. P. 1355–1363.
- Hwang J.-F., Manson J.A., Hertzberg R.W., Miller G.A., Sperling L.H. Structure-property relationships in rubber-toughened epoxies // Polym. Eng. Sci. 1989. Vol.29. Iss.20. P. 1466–1476.
- Hsieh H.S.-Y. Morphology and properties control on rubber-epoxy alloy systems // Polym. Eng. Sci. 1990. Vol.30. Iss.9. P. 493–510.
- Verchere D., Pascault J.P., Sautereau H., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J. Rubber-modified epoxies. II. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol.42. P. 701–716.
- Varley R.J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives // Polym. Int. 2004. Vol.53. P. 78–84.
- Zhang S., Cheng L., Hu J. NMR studies of water-borne polyurethanes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol.90. P. 257–260.

Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании

Modification of polyolefins by reactive extrusion methods: a comparison of melt and solid-state modifications carried out on the same equipment

А.Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ¹, М.Д. СИЗОВА¹, В.П. ВОЛКОВ¹, С.Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ¹, В.С. БОЛДУЕВ²

A.N. ZELENETSKY¹, M.D. SIZOVA¹, V.P. VOLKOV¹, S.N. ZELENETSKY¹, V.S. BOLDUEV²

¹ ФГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, РФ

² ООО «ГРАФТ-ПОЛИМЕР», г. Москва, РФ

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow

² LLC "GRAFT-POLYMER", Moscow

mars@ispm.ru

Исследована модификация полиолефинов полярными мономерами в расплаве и в твердом состоянии на одном экструдере. Изучены особенности изменений физических и химических свойств полиолефинов при расплавной и твердотельной модификации.

Проведено сравнение реакционной способности сомономеров в жидкофазных и твердофазных процессах модификации. Исследован метод прививочной твердотельной модификации, в котором в качестве инициатора сополимеризации используется предварительно озонированный полиэтилен. Обнаружены высокие адгезионные свойства сополимеров.

Ключевые слова: модификация полиолефинов, экструдер, сомономер – малеиновый ангидрид, твердотельное состояние, расплав, высокая адгезия

The modification of polyolefins by polar monomers in the melt and solid state on one extruder was investigated. The features of changes in the physical and chemical properties of polyolefins with melt and solid modifications are studied.

The reactivity of comonomers in liquid-phase and solid-phase modification processes has been compared. The method of grafting solid modification, in which pre-ozonated polyethylene is used as a copolymerization initiator, has been investigated. High adhesion properties of the copolymers were found.

Keywords: polyolefin modification, extruder, comonomer – maleic anhydride, solid state, melt, high adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-21-26

Введение

Модификация полиолефинов (ПО) и синтез привитых сополимеров приводит к созданию полимерных материалов, имеющих уникальные комбинации физических и химических свойств. При модификации полимеров имеется возможность улучшать некоторые их свойства: адгезионные, прочностные, вязкоупругие [1], что расширяет области применения полиолефинов.

Модификация позволяет конструировать материалы с заранее заданными свойствами. Этот метод позволяет создавать различные композиционные материалы, в том числе и полимерные наноккомпозиты. Функциональные химически активные группы на поверхности приводят к возникновению высокой поверхностной энергии.

Для сополимеризации можно использовать жидкофазные и твердофазные способы, различные мономеры, инициаторы, в том числе озонирование поверхности, различные режимы обработки, варьируя температуру, дозу подводимой механической энергии и пр. Таким образом, можно получить любые комбинации сополимеров с уникальными свойствами.

Свободно-радикальная прививка МА на ПЭ и ПП в расплаве – одна из хорошо изученных реакций. Процесс обычно проводится на экструдерах различной конфигурации, реакторах и смесителях. ПП разрушается во время реакции в экструдере [2, 3], вязкость уменьшается в зависимости от температуры реакции, времени, количества МА и инициатора. ПЭ во время модификации в расплаве сшивается [4, 5]. Для регулирования этих нежелательных процессов применяют различные технологические усовершенствования или химические добавки. То есть, время воздействия температуры, деформации и давления сведено к минимуму. Различные электронно-донорные добавки эффективны для предотвращения как

сшивания, так и разрушения полимерной матрицы. Эти добавки включают различные амиды (диметилацетамид, диметилформамид, капролактam), сульфоксиды (диметилсульфоксид) и фосфиты (гексаметилфосфорамид, триэтилфосфит). Механизм действия этих коагентов основан на способности МА образовывать заряженный переходный комплекс.

Перспективным методом модификации является твердотельная сополимеризация ПО с малеиновым ангидридом, малеиновой кислотой и её солями, позволяющая сохранить физико-механические свойства исходных полимеров [6].

Одним из методов функционализации полиолефинов является введение кислородсодержащих групп, которое может осуществляться путем озонирования. Наибольшее применение этот метод получил при модификации карбоцепных полимеров и олигомеров, содержащих в основной или боковой углеводородных цепях непредельные связи. Полиолефины могут быть озонированы с потоком газа озона/воздуха, при этом в полимере образуются пероксидные и гидропероксидные группы. Формирование пероксидных и гидропероксидных групп в цепях полимера позволяет отказаться от использования свободно-радикальных инициаторов. Синтез сополимеров, начинающийся с преактивизации полиолефинов озоном, исследовался в [7].

Модифицированные функциональные материалы на основе полиолефинов – самые современные материалы. Используются в качестве связующих, компатибилизаторов для улучшения совместимости полимерных смесей в полярных средах, например, в таких как акрилаты, уретаны, эпоксины, полисульфиды и т.д., для покрытия металлов (клеевых композиций) для предотвращения коррозии, могут быть использованы в качестве клеев или клеевых слоев, облицовочных материалов, клеящих веществ для слоистых материалов.

Сильная адгезия материала к полимерной матрице или к различным поверхностям (металл, бетон, дерево и т.д.) – это результат химической связи с функциональными группами модифицированного полимера.

Характеристики материалов и используемое оборудование

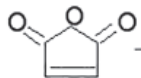
Материалы, использованные при проведении работы

Для твердотельной модификации использовали изотактический ПП в виде порошка марки 04П с индексом расплава 1 г/10 мин, средним размером частиц 290 мкм, степенью изотактичности 94,5%, а также ПЭНП в виде гранул марки 16803-080 с ИР 8 г/10 мин. Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм.

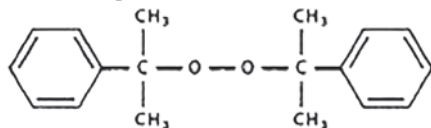
Для проведения модификации в расплаве использовали ПЭВП марки 277-73. Характеристики: плотность 0,958–0,964 г/см³, показатель текучести расплава при 190°C и 2,16 кгс: 5,0–7,0 г/10 мин; прочность при разрыве – не нормируется, относительное удлинение при разрыве – не нормируется, а также ЛПЭНП – марки ST-508 (LG SEETEC, Юж. Корея). Характеристики: сомономер – октен-1, плотность 0,912–0,916 г/см³, показатель текучести расплава при 190°C и 2,16 кгс: 3,8–5,0 г/10 мин, прочность при разрыве 3,3 кгс/мм², относительное удлинение при разрыве 630%.

Химические реактивы (малеиновый ангидрид, акриловая, полиакриловая, малеиновая, соляная и янтарная кислоты, моно- и дивалентные соли малеиновой кислоты, едкий натр) и органические растворители (ацетон, ксилол, декалин, изопропиловый спирт и др.) отечественного производства квалификации «хч» и «чда» использовали без дополнительной очистки.

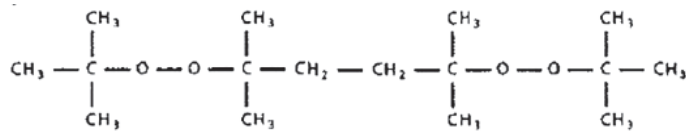
Сомономер – малеиновый ангидрид: бесцветные ромбические кристаллы. Молекулярная масса (в а.е.м.): 98,06. Температура плавления (в °C): 52,8, плотность: 1,48 (20°C, г/см³).



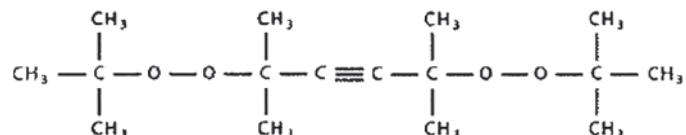
Выбор инициатора для модификации в расплаве определялся его периодом полураспада при данной температуре, реакционной способностью по отношению к полиолефину и мономеру, используемой концентрацией. Инициаторы – дикумилпероксид (а), период полураспада 1 мин – при 178°C.



2,5-диметил-2.5ди(трет-бутилперокси)-гексан (б), период полураспада 1 мин – при 181°C.



2,5-диметил-2.5ди(трет-бутилперокси)-гексин-3(в), период полураспада 1 мин – при 194°C.



Для твердотельной модификации в качестве инициатора использовались перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил (ДАК), а также предварительно озонированные образцы.

Используемое оборудование

Весы аналитические лабораторные электронные фирмы OHAUS; Прибор ИИРТ-2 для измерения ПТР; Двухшнековый экструдер Berstorff (Германия) " (диаметр шнеков 40 мм, отношение длины шнека, к диаметру – 23); Лабораторный пресс с регулируемым тепловым режимом 20–280°C; Универсальная машина для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG (Япония); Измельчитель роторный ножевой PM 120; Колбонагреватель LTHS 500; ИК-спектрометр Bio-Rad (Digilab) FTS-40;

Методики проведения реакций и исследования свойств

Проведение реакций в твердом состоянии при механическом воздействии

Смешение и модификацию полимеров в твердом состоянии в экструдере проводили следующим образом: смесь компонентов, взятых в различных молярных соотношениях, подавали на двухшнековый экструдер непрерывного действия Berstorff, состоявший из зоны загрузки и четырех зон с варьируемым тепловым режимом. Обработку реагентов проводили в твердофазном режиме при температурах в зонах (80–90°) в течение 7–70 минут, скорость вращения шнеков 100 об/мин.

Реакция прививки в расплаве

Прививку МА к ПЭНП в экструдере проводили следующим образом: смесь компонентов подавали через дозатор (скорость подачи шнека дозатора – 10 об/мин) на двухшнековый экструдер непрерывного действия Berstorff при температуре 160–190°C. При обработке в расплаве на выходе использовалась стреновая головка. Полученные стренги измельчались на роторном ножевом измельчителе-мельнице.

Очистка полученных продуктов

Полученные на выходе из экструдера продукты реакции очищали от непрореагировавшего мономера (МА, МК, АК и моно- и ди-натриевой солей малеиновой кислоты). Модифицированный полиолефин выделяли путем промывки водой в аппарате Сокслета. Очищенные образцы сушили при комнатной температуре.

Опытным путем было показано, что уже через 2 часа отмывается 98% мономера. В работе использовали 4-часовое отмывание мономера.

Для некоторых исследований использовали переосажденный полимер. Переосаждение проводили из ксилола. Растворение модифицированных полимеров проводилось при температуре 100–105°C, затем после охлаждения раствора до 70°C добавляли ацетон. После охлаждения раствора и осаждения полимера проводили фильтрацию. Остаток полимера на фильтре промывали ацетоном.

Содержание карбоксильных групп в модифицированном полимере определяли химическим титрованием по стандартной методике [8].

Физико-механические испытания проводились на универсальной машине для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG фирмы Shimadzu (Япония) при скорости раздвижения захватов 100 мм/мин.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) определяли на установке ИИРТ-2 методом продавливания расплава полимера через капилляр диаметром $D = 2,09 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг и 4,6 кг.

Для определения адгезии были приготовлены ламинаты А1-полимер-А1 по следующей методике: 1 г модифицированного ПЭ распределяли между двумя слоями 0,1 мм алюминиевой фольги на площади 10×10 см и помещали в пресс при температуре 170°C, выдерживая пятиминутное контактное время и две минуты при давлении 6 МПа (ГОСТ 16338-85).

Адгезию между алюминиевой фольгой и модифицированными полимерами, а также необработанными полимерами (для сравнения) измеряли по сопротивлению на раздир при угле расслоения 180° и скорости расслоения 20 см/мин на универсальной машине для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG фирмы Shimadzu (Япония).

ИК-спектры получали на спектрометре Bio-Rad (Digilab) FTS-40 при разрешении 4 см⁻¹. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета программ Win-IR v.4 (Bio-Rad, Digilab Division). Образцы готовили в виде таблеток в KBr.

Гель-фракция в образцах малеинизированного ПЭ определялась по весу нерастворимой части, оставшейся после экстракции образца кипящим ксилолом. Образцы помещаются в пакеты из фильтровальной бумаги. Экстракция растворимой части полимера проводится кипящим о-ксилолом в аппарате Сокслета в течение 5 часов. Образцы высушиваются на воздухе до постоянного веса.

Электронно-микроскопические исследования исходного ПП и модифицированных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы JEOL. Просмотр проводился при увеличении от ×50 до ×10000.

Результаты исследований**Твердотельный экструзионный метод получения малеинизированных полиолефинов с использованием инициаторов**

В качестве условий модификации изменялись: температура, энергонапряженность в единицу времени, а также доза подведенной механической энергии.

В таблицах 1 и 2 приведены соотношения между концентрациями ПО, мономеров и инициатора, условия модификации, а также содержание привитых карбоксильных групп в модифицированном полимере при различной дозе подводимой механической энергии.

Как видно из таблицы 1, при температуре в зонах экструдера 60°C количество вступающего в реакцию мономера мало зависит от различных факторов и изменяется незначительно.

При использовании в качестве сомономера полиакриловой кислоты (ПАК) – степень прививки такая, как в случае с АК.

С повышением температуры увеличивается количество вступающего в реакцию мономера. При модификации ПП изменение температуры от 70 до 100°C приводит к повышению содержания привитого МА с 1,4 до 1,7 (таблица 1, опыты 14, 15).

Установлено, что количество привитых групп модификатора не зависит от состава реакционной смеси. Также отсутствует корре-

ляция между количеством привитых групп и количеством вводимого инициатора. Однако процесс модификации чувствителен к энергонапряженности и дозе подведенной механической энергии. Так, при увеличении энергонапряженности с 2,3 до 9 КДж/г (п.4) количество привитых групп возрастает ~ в 1,8 раза.

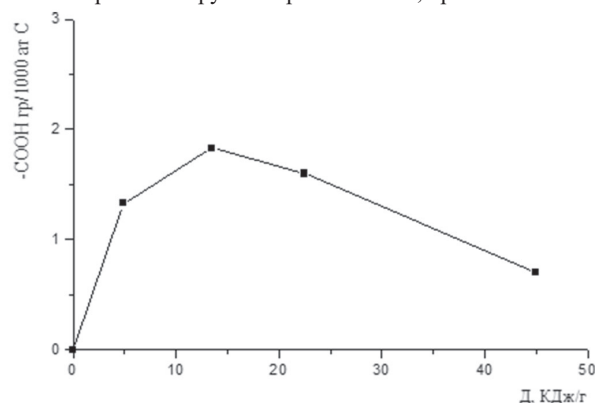


Рис. 1. Относительное содержание -COOH групп в модифицированном ПП в зависимости от дозы (Д) подводимой механической энергии.

Таблица 1. Получение модифицированных ПО прививкой функциональных групп.

Опыт	Состав компонентов, % масс.							Температура/ время, °С/мин	Содержание привитых групп, % масс.
	ПЭ	ПП	Мономер			Инициатор			
			МА	АК/ПАК	МК	ПБ	ДАК/полипероксид		
1		95,5	–	4	–	0,5	–	60/10	0,6
2		95,5	–	4	–	0,5	–	60/20	0,7
3		96,5	–	3	–	–	–/0,5	60/10	0,6
4		96,5	–	3	–	–	–/0,5	60/20	0,7
5		94,5	–	5		0,5	–	60/10	0,7
6		94,5	–	5		0,5	–	60/20	0,7
7		99	–	–	–	–	–/1	60/10	0,5
8		99	–	–	–	–	–/1	60/20	0,5
9		94,5	3	–	2	0,5	–	60/10	0,8
10		95,5	3	–	1	0,5	–	60/20	0,9
11		96,5	3	–	–		0,5/–	60/10	0,8
12		96,5	3	–	–		0,5/–	60/20	0,85
13		96,5	–	–/5	–		1/–	70/10	0,9
14		94	5	–	–		1/–	70/10/	1,1
15		93,5	5	–		1	0,5/–	100/10	1,2
202	94	–	5			1		80/10	0,7
206	94	–	5			1		80/20	0,87
215	94	–	5			1		80/30	0,95

Таблица 2. Зависимость содержания привитых групп –COOH от условий модификации и других факторов.

Факторы, влияющие на модификацию	Состав исходной смеси	Содержание COOH, Вес. %	Условия модификации			
			T, °C	Энергонапряж., Дж/г с	Время обработки, с	Доза подведенной механ. энерг., КДж/г
1. Содержание инициатора	80% ПП + 20% МК	0,40	90	15	3000	45
	79% ПП + 20% МК + 1% ДАК	0,6	90	15	3000	45
	90% ПЭ + 10% NaMт	0,5	90	15	3000	45
	89% ПЭ + 10% NaMт + 1% ДАК	0,1	90	15	3000	45
	87% ПЭ + 10% NaMт + 3% ДАК	0,66	90	15	3000	45
	84% ПЭ + 10% NaMт + 6% ДАК	0,14	90	15	3000	45
2. Тип мономера	80% ПЭ + 20% МК	0,44	80	15	2400	36
	80% ПЭ + 20% NaMт	0,37	80	15	2400	36
	80% ПЭ + 20% Na ₂ Mт	0,30	80	15	2400	36
3. Тип полимера	80% ПП + 20% МК	0,40	90	15	3000	45
	80% ПЭ + 20% МК	0,44	80	15	2400	36
4. Энергонапряженность	94% ПП + 5% NaMт + 1% ДАК	0,5	90	7,5	300	2,3
	94% ПП + 5% NaMт + 1% ДАК	0,90	90	30	300	9
5. Исходное содержание мономера	94% ПП + 5% МК + 1% ДАК	0,45	90	15	3000	45
	79% ПП + 20% МК + 1% ДАК	0,40–0,60	90	15	3000	45
	89% ПЭ + 10% NaMт + 1% ДАК	0,15–0,22	80	15	2400	36
	94% ПЭ + 5% NaMт + 1% ДАК	0,15–0,22	80	15	2400	36

Полученные результаты свидетельствуют, что главными факторами, влияющими на процесс модификации, являются количество подводимой энергии и интенсивность воздействия.

При увеличении дозы подводимой механической энергии с 4,5 до 45 КДж/г (рис. 1) относительное содержание $-\text{COOH}$ групп в модифицированном ПП возрастает с 1,35 до 2,0 на 1000 атомов углерода.

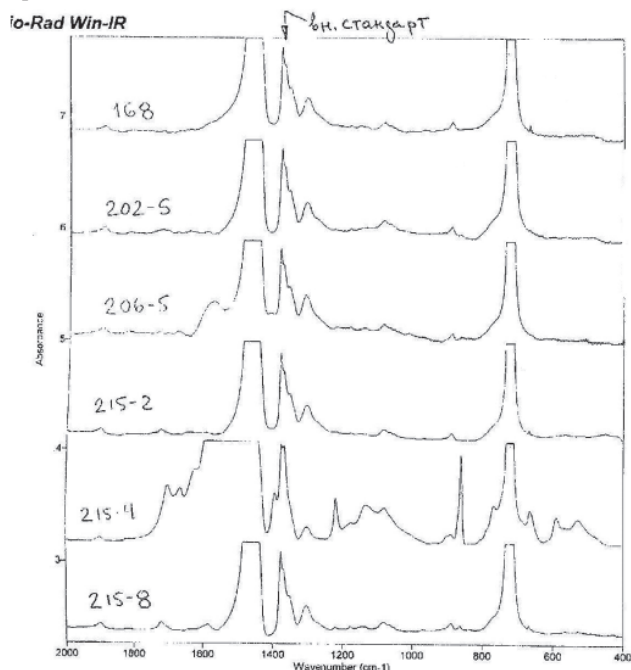


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ-168, а также модифицированных на его основе образцов. Номера образцов соответствуют табл. 1.

При этом существенную роль играют структурные и энергетические характеристики твердого тела: геометрия кристаллических решеток, дефектность кристаллов, плотность упаковки молекул, перераспределение свободного объема в аморфной фазе, которые определяют реакционную способность твердых реагентов, как низкомолекулярных, так и полимеров.

Был проведен ИК-анализ продуктов превращения ПО после твердотельной модификации. Поглощение в области 1620–1665 и 1680–1780 резко возрастает, что указывает на увеличение содержания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ групп. На рис. 2 приведены ИК-спектры исходного и модифицированного в различных условиях ПЭ.

В результате длительной механохимической модификации все частицы пластически деформируются и разрушаются [9], изменя-

ется поверхность и внутренняя морфология частиц. Удалось зафиксировать последовательные стадии деформирования и растрескивания материала, например, накопление необратимой деформации, образование шеек, разрыв материала в шейке (рис. 3). В месте разрыва шеек появляются поры размером до 50 мкм.

Удельная поверхность частиц увеличивается в 5,5 раз по сравнению с удельной поверхностью частиц исходного ПП. Так, удельная поверхность исходного ПП составляет 0,18 м²/г, а после 70 мин обработки в присутствии 5% МК – 0,9–1,0 м²/г.

Твердотельный экструзионный метод получения маленизированного полиэтилена из озонированного ПЭ

Одним из методов функционализации полиолефинов является введение кислородсодержащих групп, которое может осуществляться путем озонирования. Отличие метода в том, что модификацию осуществляют при взаимодействии исходных компонентов – полиолефина и реакционноспособного ненасыщенного мономера, но без необходимости дополнительного введения свободно-радикального инициатора, при этом в качестве исходного полиолефина используют предварительно озонированный полиолефин.

Прививка МА достаточна для повышения адгезионных свойств ПЭ матрицы при использовании ПЭ-МА в качестве компатибилизатора. Из таблицы 3 следует, что достаточно 10-минутного озонирования ПЭ. Содержание гидроперекисей при дальнейшем увеличении времени озонирования не увеличивается. С увеличением времени озонирования реология ухудшается.

Проведение расплавленного процесса прививочной сополимеризации ПЭ и МА

В работе была исследована прививка МА на ПЭВП и линейный ПЭНП. Были наработаны следующие опытные партии образцов.

Проведенная расплавная прививка МА на ПЭ показывает высокое содержание привитых карбоксильных групп в образцах.

Исследование физико-химических свойств модифицированных материалов

Прививка карбоксильных групп на ПЭНП, ПП, ПЭВП и ЛПЭНП всеми исследуемыми методами приводит к существенному увеличению их адгезионных свойств. В таблице 6 представлены данные испытаний ламинатов А1-полимер-А1.

Как следует из таблицы, адгезия к А1-фольге у немодифицированного ПЭ и ПП мала, составляет 0–10 Н/м. После модификации она возрастает в десятки раз и достигает 260–2600 Н/м. Эти результаты согласуются с литературными данными по адгезии полиолефинов, а также сопоставимы с коммерческими образцами, выпускаемыми известными компаниями. Проведенная МА на ПО показывает высокое содержание привитых карбоксильных групп в образцах, что подтверждается высокой адгезией к металлу и позволяет использовать ПЭ-МА в качестве компатибилизатора.

Таблица 3. Условия проведения реакций и свойства образцов при твердотельной модификации МА после предварительного озонирования.

Образец	Характеристики исх. смеси		Условия проведения реакции		Отмывка обр. от непрореаг. МА, Δ %	Гель-фракция, %	Содержание привитых – COOH групп, % масс.	ПТР, 1 проход, г/10мин	ПТР, 2 проход, г/10мин	Содержание гидроперекиси в образцах, % масс. ($-\text{OOH}$)
	Время озонир. ПЭ, мин.	Сод. МА, % масс.	Кол-во прогонов	Темпер., °C						
ПЭ					0,4		0	1,7	1,2	
1	10				0,6		0,1	1,0	0,7	0,34
2	20				0,7		0,2	0,8	0,6	0,35
3	30				0,4		0,2	0,6	0,5	0,33
1-1	10	1	1	68–73	0,3					
1-2	10	1	2	–	0,6		0,5			
1-3	10	1	3	–	0,3	3,4	0,7	0,5	0,2	
2-1	20	1	1	70–77	0,4		0,7			
2-2	20	1	2	–	0,2		0,7			
3-1	30	1	1	70–78	0,4		0,5			
3-2	30	1	2	–	0,8		0,5			
4-1	10	2	1	70–78	1,2		0,34			
5-1	20	2	1	70–75	1,3		0,54			
5-2	20	2	1	–	1,1	2,8	0,51			
6-1	30	2	1	71–77	3,2		0,23			
7-1	30	3	1	70–77	2,3		0,65			
8-1	30	3	1	72–80	2,2		0,52			
9-1	30	3	1	72–85	2,2		0,58			

Табл. 4. Составы композиций и условия проведения расплавной сополимеризации.

Образец	ПЭ, вес. частей		Сод. МА, вес. частей	Сод. пероксидов, вес. частей			Температура, °C	Содержание гелевой фракции, % масс.
	ПЭВП	ЛПЭНП		а	б	в		
1-1	100	-	1	0,5	-	-	180	0,5
1-2	100	-	1	0,5	-	-	190	2,0
2-1	100	-	1	0,3	-	-	160	7,3
2-2	100	-	1	0,3	-	-	180	6,8
3	-	100	1	0,3	-	-	190	18,7
4	-	100	1	-	0,3	-	190	13,7
5	-	100	1	-	-	0,3	190	6,4
6	-	100	1	-	-	0,3	200	16,6
7	-	100	-	-	-	-	190	
DuPont Fusabond MB100D								0

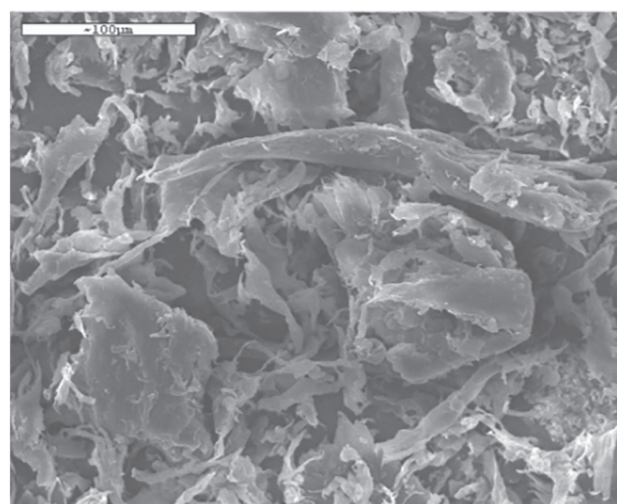
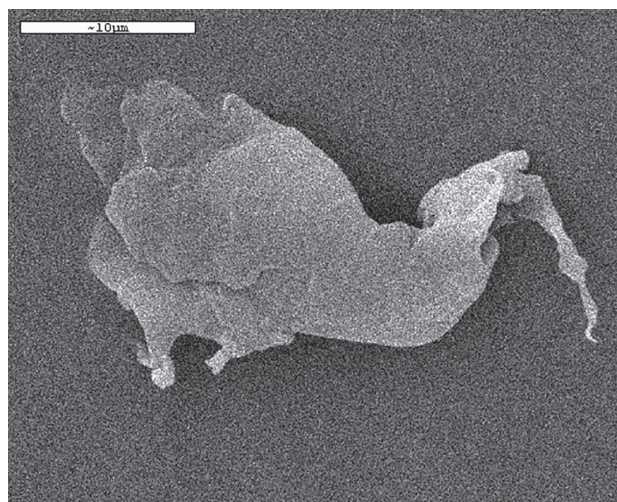
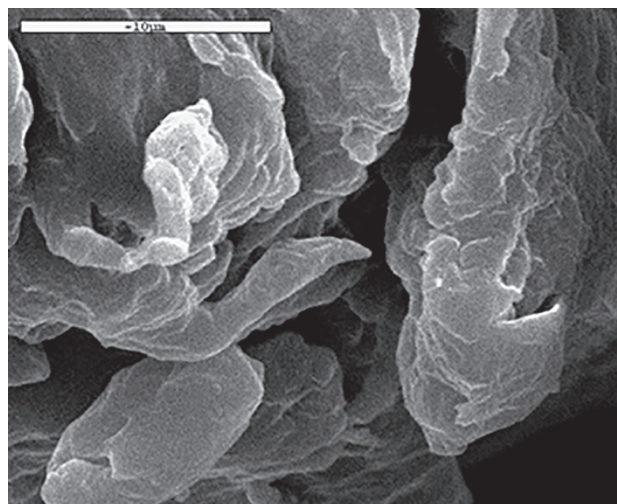


Рис. 3. Частицы ПП в процессе твердотельной модификации на экструдере после 21 (а), 35 (б) и 70 (в) мин твердотельной модификации.

Таблица 5. Содержание привитых карбоксильных групп в образцах.

Образец	Содержание привитых –COOH групп, % масс.
3	0,7
6	0,7

Таблица 6. Адгезионные свойства модифицированных полиолефинов.

Образец	Сопротивление на раздир при угле расслоения 180°, s
	Вид образца – ламинат Al-полимер-Al
ПЭНП168	0,04
ПЭВП 277-73	0
ПП04	0
ЛПЭНП	0,1
Образцы после расплавной модификации согласно табл.4	
3	1680
4	1650
5	1440
6	2600
Модифицированные в твердой фазе	
ПП-МА	780
ПЭ-МА	550
Модифицированные из озонированных образцов	
ПЭ-МА	500
Сравнение с продуктами фирм	
ME-0420 (Borealis)	2800
DuPont Fusabond MB100-High Density PE	880

Таблица 7. Деформационно-прочностные характеристики модифицированного твердотельно и немодифицированного ПП.

Номер оп. (табл.1)	Предел текучести при растяжении, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
ПП	27,9	34,0	760
2	31,3	33,2	700
4	29,3	30,7	600
10	28,5	29,5	540
15	29,5	31,7	710

Таблица 8. Деформационно-прочностные свойства модифицированных в расплаве материалов.

Образец	σ, МПа	ε, %
ЛПЭНП 8	30,2	800
3	28,3	712
6	26,2	605

В таблице 7, 8 и на рисунке 4 представлены данные физико-механических испытаний образцов, модифицированных твердотельно и в расплаве.

Повышение прочности адгезионной связи привитых сополимеров с различными материалами позволяет использовать их в качестве связующего в композициях с наполнителями.

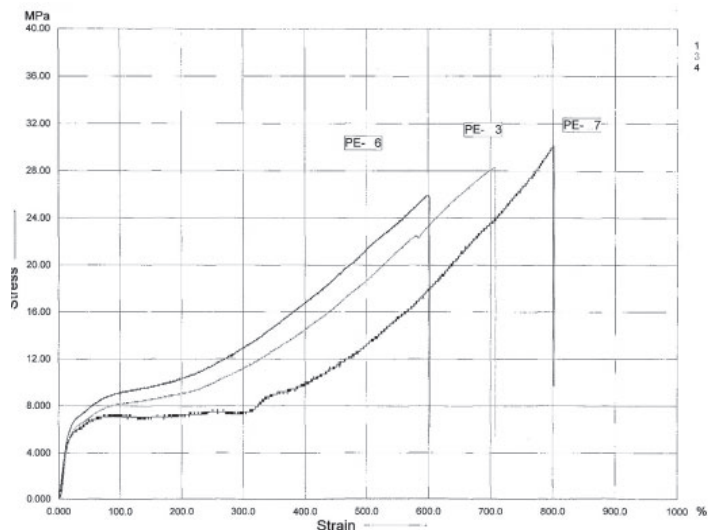


Рис. 4. Кривые растяжения ЛПЭНП, модифицированного в расплаве, скорость растяжения 20 мм/мин. Номера образцов согласно табл. 4.

Выводы

Проведена твердотельная и расплавная модификация на одном и том же экструдере. На основании проведенных исследований разработан оптимальный режим получения малеинизированного полиэтилена на двухшнековом экструдере, как для твердотельного, так и для расплавного процессов.

Показана возможность твердофазной модификации полиолефинов полярными мономерами в условиях сдвигового деформирования. Модификация достигается за счет прививки ненасыщенных карбоновых кислот или ангидридов с массовой долей 1–5% на ПЭНП или ПП с применением органических пероксидных инициаторов, диспергируемых в полиолефин вместе с мономерами. Показано, что процесс модификации протекает в твердом агрегатном состоянии, главным регулирующим фактором является количество и интенсивность подводимой механической энергии.

Установлена принципиальная возможность применения метода твердотельной экструзии для получения малеинизированного полиэтилена из озонированного ПЭ без применения радикальных инициаторов (органических перекисей и азосоединений).

Доказано существенное увеличение адгезионных свойств модифицированных образцов к металлической подложке.

Литература

1. Duin M. Grafting of polyolefins with maleic anhydride: alchemy or technology// Materials of European Polymer Federation Congress. – 2001. – 15–20 July. – Netherlands. – session 3. – P. 701.
2. Martinez J.M.G., Taranco J., Laguna O., Collar E.P. Functionalization of Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion // International Polymer Processing. – 1994. – V.9. – С. 346–349.
3. Kim B.J. Thermal-Peroxide Induced Degradation and Maleation of Polypropylene by Reactive Extrusion. // International Polymer Processing. – 1995. – V.10. – P. 213–220.
4. Jurkowski B., Pesetskii S., Olkhov Y., Krivoguz Yu., Kellar K., Hatakeyma T. Investigation of molecular structure of LDPE modified by itaconic acid grafting// J Appl Polym Sci. – 1999. – V.71. – P. 1771–1779.
5. Gaylord N.G., Menta R., Monach D.R., Kumar V.J Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene // Polym. Sci. – 1992. – V. 44. – P. 1941–1949.
6. Khunova V., Zamorsky Z. Maleic anhydride grafted polypropylene (solid phase) // The Polymeric Materials Encyclopedia. – CRC Press. Inc. – 1996. – V.6. – P. 3983.
7. Boutevin B., Robin J.J., Serdani A. Synthesis and characterization of ozonized polyethylene// Eur. Polym. J. – 1992. – V. 28. – P. 1507.
8. ASTM D7389-07 Standard Test Method for Acid Number (Empirical) of Maleic Anhydride (MAH) Grafted Waxes.
9. Зеленецкий А.Н., Бунина Л.О., Волков В.П., Оболонкова Е.С. Исследование характера деформирования и разрушения частиц ПП при его механохимической модификации в твердом состоянии. // Высокомол. соед. А. – 2001. – Т.43. – №5. – С. 852–860.

Диэпоксикетоны алифатического и алициклического ряда как разбавители-модификаторы эпоксидной смолы

Aliphatic and alicyclic diepoxyketones as epoxy-modifier diluents

Н.Х. ГУСИЕВ, А.М. ГАРАМАНОВ, О.В. АБДИЕВ, М.М. ИБРАГИМОВА, М.К. МИРМЕХТИЕВА
N.KH. GUSIEV, A.M. GARAMANOV, O.V. ABDIEV, M.M. IBRAGIMOVA, M.K. MIRMEKHTIEVA

Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгайыт
 Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait
 ipoma@science.az

В работе исследовалось влияние модифицирующих добавок диэпоксикетонов алифатического и алициклического ряда. Показано, что при отверждении модифицированной смолы ЭД-20 вышеуказанными диэпоксикетонами существенно улучшаются физико-механические показатели полученных композиций по сравнению с немодифицированной смолой.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификатор-разбавитель, диэпоксикетоны, полиэтиленполиамин, малеиновый ангидрид, физико-механические свойства

The effect of modifying additives of diepoxyketones of aliphatic and alicyclic series was investigated. It is shown that curing of the modified ED-20 resin with the above diepoxyketones significantly improves the physical and mechanical properties of the obtained compositions compared to unmodified resin.

Keywords: epoxide resin, modifier, polyethylenepolyamine, maleic anhydride, diepoxyketones

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-27-29

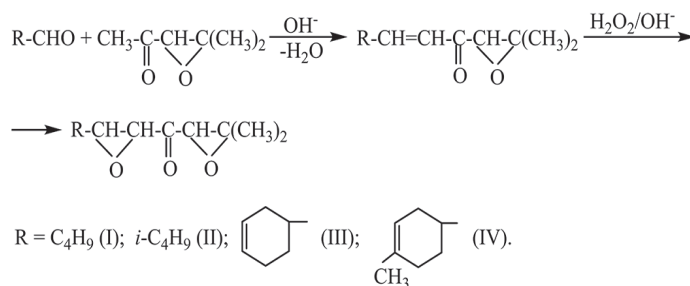
Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров характеризуются высокой адгезией, высокой теплостойкостью, низкой хрупкостью, малой усадкой при отверждении, стабильностью технологических и некоторых других свойств. Благодаря таким свойствам, материалы на основе эпоксидных смол широко используются в различных отраслях: в качестве пленкообразующих веществ в нефтеперерабатывающей промышленности, судостроении, строительстве и т.д., а также выступают связующими в производстве высокопрочных полимерных композиционных материалов. Широкое применение находят эпоксидные лакокрасочные материалы, клеи, заливочные и герметизирующие компаунды [1, 2]. Наряду с положительными свойствами, эпоксидные смолы в отвержденном состоянии являются хрупкими, малоэластичными, обладают низкой термо- и светостойкостью, что значительно ограничивает их использование [1, 2]. Для устранения этих недостатков, а также для получения эпоксидных смол, обладающих высокими прочностными показателями, в качестве модификаторов в состав смолы ЭД-20 обычно вводят активные разбавители-модификаторы, уменьшающие их вязкость и повышающие жизнеспособность [3–5]. Одним из современных направлений повышения эластичности, прочности и ударной вязкости эпоксидных композитов является модификация их эпоксио соединениями различной химической природы и структуры [6–8].

Ранее нами было показано, что эпоксидные смолы ЭД-20, модифицированные непредельными моноэпоксикетонами [9], получаемыми путем альдольно-кетоновой конденсации альдегидов алифатического и алициклического ряда с ацилоксиранами [10, 11], с последующим отверждением полиэтиленполиамином (ПЭПА) или малеиновым ангидридом (МА), обладают улучшенными физико-механическими свойствами и повышают технологические свойства эпоксидных компаундов.

Известно, что реакционноспособные моноэпоксидные разбавители широко используются для получения эпоксидных компаундов, связующих, клеев с необходимыми технологическими свойствами. Однако они обычно рассматриваются как агенты, обрывающие цепь в процессе структурирования, снижающие функциональность системы и, следовательно, плотность сшивки, теплостойкость, а в ряде случаев и прочность полимеров [3]. Указанные недостатки,

по-видимому, могут быть устранены путем использования диэпоксидных разбавителей, так как диэпоксисоединения с разными функциональными группами – более активные модификаторы-разбавители композиций на основе эпоксидных смол, чем моноэпоксидные соединения, и используются в составе компонентов связующих, заливочных и пропиточных компаундов [12, 13].

Целью настоящей работы является применение синтезированных нами [10, 11] диэпоксикетонов алифатического и циклогексенового (алициклического) ряда в качестве активных разбавителей-модификаторов для смолы марки ЭД-20 (молекулярной массой 420 и эпоксидным числом 22). Поставленная цель достигается взаимодействием перекиси водорода с непредельными эпоксио соединениями 2-метил-2,3-эпокси-5-децен-4-оном, 2,8-диметил-2,3-эпокси-5-нонен-4-оном, 2-метил-6-(циклогексен-3-ил) и 2,3-эпокси-5-гексен-4-оном по методике [10, 11]. Получены диэпоксикетоны алифатического и циклогексенового (алициклического) ряда, а именно 2-метил-2,3,5,6-диэпоксидекан-4-он (I), 2,8-диметил-2,3,5,6-диэпоксинонан-4-он (II), 2-метил-6-(циклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (III) и 2-метил-6-(4-метилциклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (IV). Синтез исходных непредельных моноэпоксикетонов и диэпоксикетонов алифатического и алициклического ряда (I–IV) осуществлен нами [8, 9] с высокими выходами (62–70%) согласно нижеприведенной схеме:



Следует отметить, что все синтезированные диэпоксикетоны (I–IV) (табл.1) хорошо совмещаются с олигомером ЭД-20 с существенным изменением вязкости исходной смолы и не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- и ПМР-спектроскопии, а их состав – результатами элементного анализа. Чистоту соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в смеси растворителей бензол + гептан (в соотношении 5:1).

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных соединений.

№ соед.	Выход, %	Температура кипения, °	d_4^{20}	n_D^{20}	Содержание, %**	
					С	Н
I	70	90–91/1*	1,0027	1,4405	66,54/66,66	9,02/9,09
II	68	95–96/1	1,0068	1,4430	66,54/66,66	9,02/9,09
III	65	139–140/1	1,0744	1,4904	70,18/70,27	8,03/8,11
IV	62	141–142/1	1,0699	1,4930	71,08/71,18	8,37/8,47

* Определено при давлении 133 Па.

** Числитель – найдено, знаменатель – вычислено.

В ИК-спектрах соединений I–IV обнаружены полосы поглощения, характерные для эпоксигруппы 820, 920, 1260 см⁻¹, а полоса поглощения при 1680 см⁻¹ соответствует карбонильной группе, характерной для насыщенных кетонов. Кроме того, для соединений III и IV проявляется полоса в области 1620 см⁻¹, что свидетельствует о наличии двойных связей в циклогексеновом фрагменте.

В ПМР-спектрах соединений обнаружен синглет при $\delta = 3,17\text{--}3,35$ м.д., относящийся к метиновому протону эпоксидного кольца, а метильные группы, соединенные с атомом углерода эпоксидного цикла, обуславливают два четко выраженных синглета при $\delta = 1,02\text{--}1,17$ и $1,30\text{--}1,35$ м.д.

Из синтезированных диэпоксикетонов (I–IV) испытаны соединения I и III и использованы в качестве модификатора для создания эпоксидных композиций смолы ЭД-20, отверждаемых ПЭПА или МА. Для достижения оптимальных физико-механических показателей композиций содержание активных разбавителей в них варьировали от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20. Некоторые физико-механические и теплофизические характеристики отвержденных композиций представлены в табл. 2.

Процесс модификации проводили следующим образом. В фарфоровый стакан емкостью 200 мл помещали 100 г смолы ЭД-20 и при интенсивном перемешивании вводили одно из приведенных соединений (I, III) в пределах 10–30 масс.ч., нагревали смесь до 45°C и добавляли 15 масс.ч. ПЭПА в течение 10–15 мин. Полученную композицию заливали в формы и выдерживали в течение суток при комнатной температуре, затем подвергали термообработке при 75–80°C в течение 5–6 ч. Образцы в виде лопаток размером 8×3 мм и 5×50 мм, а также в виде таблеток размером 10×15 мм подвергали физико-механическим испытаниям. Аналогичным методом изготавливали образцы композиций с малиновым ангидридом в качестве отвердителя. После перемешивания смолы ЭД-20 с определенным количеством эпоксисоединений содержимое стакана нагревали до 80–85°C, добавляли 35–50 масс.ч. отвердителя, смесь перемешивали 15 минут, заливали в формы и выдерживали при следующем режиме: 2 ч при 80°C, 2 ч при 100°C, 4 ч при 120°C, 8 ч при 150°C, 2 ч при 180°C. Полученные образцы также подверга-

ли физико-механическим испытаниям. Определение ударной вязкости образцов осуществляли на маятниковом копре типа КМ-0,5Т, а электрическую прочность образцов определяли с использованием электродов шар-плоскость при толщине образца 0,4 мм.

Как видно из табл. 2, при введении в состав эпоксидной композиции одного из испытуемых соединений в пределах 10–30 масс.ч. разрушающее напряжение при растяжении образца увеличивается (по сравнению с образцами полученных отверждением ЭД-20 без модификатора) в 1,5–2,0 раза, эластичность – в 5–6 раз, ударная вязкость – в 1,2–2 раза, теплостойкость – в 1,3–1,6, а диэлектрическая прочность возрастает в 1,5–2,5 раза. Следовательно, полученные физико-механические показатели опытных образцов свидетельствуют о том, что испытуемые соединения за счет оксиановых групп участвуют в процессе сшивки при отверждении композиций и формировании трехмерной пространственной структуры полимера. Улучшение физико-механических свойств модифицированных смол можно объяснить тем, что в процессе отверждения компаундов ПЭПА или МА вступают в химическое взаимодействие с эпоксидной смолой и модификатором. При этом эпоксидное кольцо смолы и модификатора раскрывается, образуя вторичную гидроксильную группу, которая участвует, по-видимому, в дополнительной сшивке между собой по эпоксидному кольцу, в результате чего образуется сетчатая структура, обуславливающая повышение физико-механических показателей композиций. Известно [7, 8], что прочностные свойства и электрические характеристики полимерных композиционных материалов существенным образом зависят от природы и количества вводимых в их состав активного разбавителя-модификатора и отвердителя. Исследование показало, что полученные композиции, содержащие 20 масс.ч. модифицирующих добавок при отверждении, в присутствии 15 масс.ч. ПЭПА, имеют максимальные значения физико-механических показателей по сравнению с немодифицированной смолой (табл. 2). А при замене отвердителя ПЭПА на МА, а алкильного радикала на циклогексеновый радикал в структуре эпоксисоединения, в соотношениях (табл. 2) существенно улучшаются физико-механические показатели полученных компаундов, степень отверждения которых составляет 98%.

Таким образом, выявление модифицирующих свойств испытуемых диэпоксикетонов (I, III) позволяет расширить ассортимент активных добавок при отверждении смолы ЭД-20, а полученные результаты свидетельствуют о том, что использование 2-метил-6-(циклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (III) в качестве активных модификаторов-разбавителей композиций более перспективно, чем 2-метил-2,3,5,6-диэпоксидекан-4-он (I). Это позволяет получать эпоксидные композиции с низкой исходной вязкостью и хорошими физико-механическими свойствами, что расширяет области применения этих композиций.

Литература

- Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. 1982. 230 с.
- Справочник по композиционным материалам: /Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. – 446 с.

Таблица 2. Физико-механические свойства смолы ЭД-20, модифицированной эпоксисоединениями.

Модифицирующая добавка	Содержание модифицирующей добавки, масс.ч.	Разрушающее напряжение, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Электрическая прочность, кВ/мм	Теплостойкость по Вика, °
		при растяжении	при изгибе	при сжатии				
Без добавки ЭД + ПЭПА/ МА (без модификатора)	-	36/48	105/10	130/135	1,8/1,5	9/11	20/21	110/140
Соед. I	10	54/61	128/135	143/152	5,6/5,9	11/12	30/34	142/174
	20	72/79	156/165	181/191	8,9/9,4	12/14	35/40	170/199
	30	65/70	149/161	173/180	8,1/7,6	11/12	28/26	148/178
Соед. III	10	61/67	155/164	160/172	6,8/6,5	14/15	34/36	150/186
	20	72/96	175/188	197/203	9,7/8,8	18/20	50/54	189/224
	30	62/86	166/175	184/200	10,8/9,2	17/16	38/42	169/209

Примечание: числитель – отвердитель ПЭПА (15 масс.ч.); знаменатель – МА (50 масс.ч.).

3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам М.: Энергия, 1973, с.415.
4. Чалаев Н.М. Новое в производстве и применении добавок для модификации полимерных материалов. // Пласт. массы. 2010. № 5. с. 3–6.
5. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Томильчик А.Я. Исследование свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров. // Пласт. массы. 2011. № 2. с.4–7.
6. Ахмедов М.А., Садых-заде С.И., Кязимов Ш.К. Новые модификаторы для эпоксидных смол. // Пласт. массы, 1981, № 3, с.59.
7. Ахмедов Э.Н., Шахназарли Р.З., Рамазанов Г.А., Гулиев А.М. Синтез и изучение эпоксициклопропанов на свойства эпоксидных композиций //Химические проблемы, 2016, №1, с. 36–40.
8. Загидуллин А.И., Ефремова А.А., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Влияние реакционноспособных модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Вестник КГТУ. 2003. № 1. с. 313–319.
9. Курбанов С.Б., Гусейнов М.М., Гусиев Н.Х., Агаева Э.А. Непредельные эпосикетоны – модификаторы эпоксидной смолы // Пласт. массы, 1988, № 5, с.47–48.
10. Гусиев Н.Х., Курбанов С.Б., Мамедов Э.Ш., Агаева Э.А. Конденсация 4-метил-3,4-эпокси-2-пентанона с алифатическими альдегидами в гомогенном щелочном катализе //Азерб. хим. жур., 1998, № 1, с. 57–60.
11. Курбанов С.Б., Мамедов Э.Ш., Агаева Э.А. Синтез алициклических непредельных эпосикетонов в условиях межфазного катализа. //Докл. АН Азерб. ССР, 1989, № 9, с. 31–35.
12. Петько И.П., Батог А.Е., Артемов В.Н., Бейда В.И., Стенко О.П., Пандази И.Ф. Алифатически-циклоалифатические диэпоксиды как разбавители эпоксидных композиций. // Пласт. массы, 1981, № 1, с. 59–60.
13. Мальшко М.Т., Кудрявцева М.И., Насыбуллина Ф.Г., Мухамедова Л.А. О синтезе некоторых диэпоксифиров //Изв. высших учебных заведений, сер. хим.технологии. 1981. Т.ХХIV. № 1. с. 42–43.

Динамически вулканизованные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука

Dynamically vulcanized elastoplastics based on the technologically compatible random polypropylene and butadiene-nitrile rubber

*Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Д. ГУЛИЕВ, В.С. ОСИПЧИК**

*N.T. KAKHRAMANOV, A.D. GULIEV, V.S. OSIPCHIK**

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, г.Сумгайыт

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

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

* Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрены основные физико-механические свойства динамически вулканизованных эластопластов на основе рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. Показано, что чем больше концентрация нитрильных групп в бутадиен-нитрильном каучуке, тем при более высокой предельной концентрации эластомера начинают проявляться резиноподобные свойства в эластопластах. С целью улучшения совместимости компонентов смеси в качестве компатибилизатора использовали привитой сополимер полипропилена с метакриловой кислотой. В отличие от серной вулканизации пероксидная способствует существенному ухудшению показателя текучести расплава эластопластов.

Ключевые слова: динамические эластопласты, вулканизация, разрушающее напряжение, теплостойкость, гель-фракция, рандом полипропилен.

The basic physicomachanical properties of dynamically vulcanized elastoplastics based on random polypropylene and nitrile butadiene rubber are considered. It is shown that the higher the concentration of nitrile groups in the nitrile-butadiene rubber, the higher the limiting concentration of the elastomer to appear rubber-like properties in elastoplastics. In order to improve the compatibility of the components of the mixture, a graft copolymer of polypropylene with methacrylic acid was used as a compatibilizer. In contrast to sulfuric vulcanization, peroxide one contributes to a significant deterioration of the melt flow index of elastoplastics.

Keywords: dynamic elastoplastics, vulcanizing, ultimate tensile stress, heat resistance, gel-fraction, random polypropylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-30-33

Стратегия создания многокомпонентных композитных материалов направлена не только на совершенствование методов модификации полимеров, но и на разработку высококачественных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками [1–3]. В этом отношении наиболее предпочтительными являются полимер-полимерные смеси, конечные свойства которых зависят от их технологической совместимости, т.е. способности к смешению в режиме расплава. За последние годы значительный интерес стали представлять динамически вулканизованные термоэластопласты на основе несовместимых полимерных компонентов [4]. С целью улучшения технологической совместимости подобных смесей в их состав вводится компатибилизатор. Благодаря ценному комплексу свойств термоэластопласты, полученные на основе несовместимых полимерных смесей, пользуются большим спросом. Еще большую перспективу открывают динамически вулканизованные термоэластопласты [4]. Открываются широкие возможности получения на их основе высококачественных конструкционных материалов, удовлетворяющих значительно возросшим требованиям машиностроения, авиационной, автомобильной, космической, военной, военно-космической техники и технологии. Поэтому при разработке подобного типа полимерных материалов представляется потенциальная возможность в допустимых пределах сочетать в них полезные качества каждого из компонентов смеси. При выборе полярного эластомера в качестве компонента в смеси ориентировались на заметное улучшение прочности и масло-бензостойкости динамических вулканизатов на основе эластопластов [5–7].

В связи с этим, целью данной работы являлась разработка динамически вулканизованных эластопластов с высокими физико-механическими свойствами.

Экспериментальная часть

В качестве полимерных объектов исследования использовали рандом полипропилен (РПП), бутадиен-нитрильный каучук (СКН-18, СКН-26 и СКН-40).

Рандом полипропилен (РПП) или термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки РР2400. РПП характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28,5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 1,78 г/10 мин., плотность – 0,904 г/см³, температура плавления – 146°C, теплостойкость – 131°C.

СКН – бутадиен-нитрильный каучук с различным содержанием нитрила акриловой кислоты (СКН-18, СКН-26 и СКН-40).

Элементарная сера существует в виде нескольких аллотропических модификаций, наиболее устойчивая из которых – ромбическая сера, имеющая вид желтых прозрачных кристаллов. Атомы серы в ромбической модификации организованы в восьмичленные симметричные циклы, имеющие коронаидальную структуру. Все атомы серы в цикле соединены двойной связью с соседними атомами (валентность каждого атома серы равна 4). При температуре около 140°C π-связи разрываются и молекула серы становится активной, цикл способен легко раскрыться с образованием двух радикальных центров на концах цепи.

Пероксид бензоила (ПД) – светло-желтый порошок с $T_{пл} = 40^\circ\text{C}$, предназначен для получения сшитых структур в полимерных смесях.

С целью улучшения смешиваемости и технологической совместимости СКН с РПП использовали компатибилизатор, представляющий собой привитой сополимер ПП с метакриловой кислотой – (ППМАК). Синтез ППМАК проводили в 5% масс. растворе ПП в силосоле при температуре 125–130°C в течение двух часов. В процессе комплексно-радикальной привитой сополимеризации

ПП с метакриловой кислотой использовали иницирующую систему перекись-амин. После реакции привитой сополимеризации полимерный раствор в горячем виде осаждали в изопропиловом спирте, отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 70–80°C в течение двух часов. Концентрацию привитого компонента (МАК) в составе ПЭВП определяли по разработанной нами методике ИК-спектрального анализа [8]. Для испытания был отобран компатибилизатор ППМАК, в котором содержание привитого МАК составляло 19% масс.

Смешение полимерных смесей осуществляли на фрикционных вальцах при температуре 170°C. После расплавления РПП вводили компатибилизатор ППМАК в количестве 5% масс. После этого в этот расплав вводили СКН и далее серу или пероксид дикумила, которые смешивали в общей сложности в течение 10–12 минут.

Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных композиций определяли на реометре марки CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Физико-механические характеристики определяли по стандартным методикам: разрушающее напряжение (σ_p), предел текучести при растяжении (σ_T) и относительное удлинение (ϵ) определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Результаты и их обсуждение

Перед тем как приступить к исследованию свойств динамически вулканизованных нанокомпозитов, представлялось интересным осуществить поэтапный подход к изучению этих систем: 1) изучение влияния соотношения компонентов РПП-СКН на прочностные свойства; 2) выбор соотношения компонентов, при котором полимерная смесь проявляет эластопластические свойства, т.е. обладает свойствами резины, а перерабатывается как пластмасса. Следует также учесть, что при получении полимерных смесей во всех случаях в их состав вводили компатибилизатор – ППМАК, который, как было отмечено выше, способствовал улучшению технологической совместимости РПП с СКН. В образцах, содержащих СКН-18 и СКН-26, концентрация ППМАК в смеси составляла 5% масс, а в образцах, содержащих СКН-40, концентрация ППМАК составляла 7% масс. Повышение концентрации ППМАК в полимерной смеси РПП + СКН-40 интерпретируется тем, что с увеличением концентрации нитрильных групп в СКН и, соответственно, полярности эластомера, требуется сравнительно большее количество компатибилизатора для поддержания их технологической совместимости с РПП.

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния соотношения полимерных компонентов в смеси РПП + СКН + ППМАК, а также концентрации нитрильных групп в составе СКН на основные физико-механические свойства композиционных материалов. В задачу исследования входило выявить оптимальные соотношения компонентов в смеси, при которых композиционные материалы характеризуются не только достаточно хорошей технологической совместимостью, но и достаточно высокими прочностными и технологическими свойствами. Анализируя данные, приведенные в таблице 1, можно установить, что содержание нитрильных групп в составе СКН оказывает большое влияние на совместимость по-

лимерных компонентов, а также на минимальную концентрацию эластомера, при которой проявляются свойства материала, характерные для резин. Эластопластические свойства в композиции проявляются при таком содержании эластомера, при котором значение предела текучести при растяжении становится равным разрушающему напряжению, т.е. область пластической деформации сменяется на высокоэластическую, свойственную для резин [9, 10]. Как видно из этой таблицы, при прочих равных условиях эта область высокоэластической деформации формируется в зависимости от марки СКН. Так, например, если для смеси РПП + СКН-18 минимальная концентрация эластомера, при которой в материале формируются эластопластические свойства, составляет 30% масс., то в смеси РПП + СКН-26 и РПП + СКН-40 – соответственно 35 и 40% масс. По всей видимости, в данном случае полярность эластомерного компонента оказывает заметное влияние на характер формирования структуры полимерной смеси, при которой пластическая деформация образца сменяется на высокоэластическую, характерную для резин. Во всех случаях с увеличением концентрации СКН наблюдалось заметное снижение прочностных свойств композиционных материалов. Характерно, что, чем выше было содержание нитрильных групп в составе СКН, тем в большей степени она влияла на снижение величин σ_p и σ_T .

Во всех исследуемых образцах в качестве компатибилизатора использовали ППМАК, так как в противном случае полимерную композицию с равномерно диспергированной эластомерной компонентой получить в смеси не представлялось возможным, т.е. происходило расслоение образцов с последующим резким ухудшением прочностных свойств.

Согласно данным, представленным в таблице 1, введение СКН в состав РПП неоднозначным образом сказывалось на изменении свойств. Так, например, увеличение концентрации СКН в расплаве РПП сопровождается заметным снижением прочности, относительного удлинения, теплостойкости и ПТР образцов. По-видимому, для интерпретации обнаруженных закономерностей будет правильно с самого начала исходить из предположения о том, что смешение полярных и неполярных полимерных компонентов всегда сопровождается формированием двухфазной системы. При этом дисперсной средой является РПП, а дисперсной фазой – СКН. Использование компатибилизатора позволяет существенным образом повлиять на увеличение адгезионного контакта в граничной области. Механизм действия компатибилизатора, в данном случае ППМАК, проявляется в том, что основная полипропиленовая макроцепь встраивается в дисперсную среду РПП, а привитые макроцепи МАК – в дисперсную фазу, сформированную макромолекулами СКН. Наиболее отчетливо этот факт проиллюстрирован на рис. 1, где приводится схематическое изображение граничной области в системе РПП-СКН.

Анализируя этот рисунок, можно установить, что привитые цепи (ПМАК) встраиваются в дисперсную фазу СКН (2), а промежутки между привитыми цепями в виде петлеобразных макроотрезков РПП располагаются в дисперсной среде РПП. В граничной области расположен привитой сополимер ППМАК (3). Таким образом, граничная межфазная область характеризуется как связующая зона

Таблица 1. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе смеси РПП + СКН в присутствии 5–7% масс. ППМАК.

№	Состав композиции, % масс.	Разрушающее напряжение σ_p	Предел текучести при растяжении σ_T	Относительное удлинение, %	ПТР г/10 мин	Теплостойкость, °C
1	РПП	28,5	30,2	255	1,78	131
2	90 РПП + 10 СКН-18	24,7	26,6	250	1,51	120
3	80 РПП + 20 СКН-18	18,4	20,3	125	1,17	118
4	70 РПП + 30 СКН-18	14,6	14,6	85	0,89	95
5	65 РПП + 35 СКН-18	12,8	12,8	60	0,76	95
6	60 РПП + 40 СКН-18	11,3	11,3	35	0,61	85
7	90 РПП + 10 СКН-26	24,1	26,1	240	1,49	122
8	80 РПП + 20 СКН-26	17,8	18,7	115	1,07	117
9	70 РПП + 30 СКН-26	13,5	13,8	70	0,81	98
10	65 РПП + 35 СКН-26	12,0	12,0	65	0,70	96
11	60 РПП + 40 СКН-26	10,9	10,9	35	0,57	88
12	90 РПП + 10 СКН-40	24,0	26,0	215	1,52	122
13	80 РПП + 20 СКН-40	17,2	18,6	120	0,98	119
14	70 РПП + 30 СКН-40	12,8	13,4	70	0,83	101
15	65 РПП + 35 СКН-40	11,3	11,6	50	0,67	100
16	60 РПП + 40 СКН-40	10,1	10,1	25	0,54	92

контакта несовместимых полимерных систем. Адгезионный слой (темный фон), образованный привитыми цепями ПМАК в граничной области СКН, собственно, и предопределяет прочность связи в зоне контакта РПП–СКН. Именно от эффективности действия компатибилизатора в межфазной области во многом зависит технологическая совместимость и конечные свойства композиционного материала.

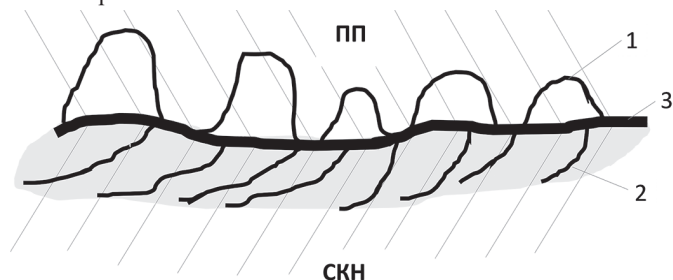


Рис. 1. Схематическое изображение влияния РППМАК на процесс формирования совместимости РПП и СКН в межфазной области: 1 – макроsegment РПП; 2 – привитая цепь ПМАК; 3 – привитый сополимер РППМАК.

Представлялось интересным выяснить, каким образом сшивающие агенты могут повлиять на характер изменения физико-механических свойств эластопластов. В качестве инициатора использовали пероксид дикумила и серу. Важно было подобрать концентрацию инициатора таким образом, чтобы процесс сшивки протекал преимущественно в дисперсной фазе, состоящей из эластомерной компоненты. Именно такой подход к проведению сшивки позволял говорить о динамической вулканизации эластопластов. Процесс сшивки с использованием пероксида дикумила в основном направлен на формирование пространственной структуры с образованием радикалов по таким уязвимым местам в макроцепях СКН, как концевые и внутренние двойные связи, водородные атомы, расположенные в α -положении от двойных связей. Эти потенциальные «мишени» для пероксидных радикалов имеются

Таблица 2. Физико-механические свойства динамически вулканизованных ПД эластопластов РПП+40% масс.СКН в присутствии 5-8% масс. РППМАК.

№	Содержание ПД в составе смеси РПП + 40% масс. СКН, % масс.	Разрушающее напряжение σ	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин	Теплостойкость, °С	Гель-фракция, % масс.
1	РПП-СКН-18 + 0,25 ПД	14,9	65	0,55	89	4,4
2	РПП-СКН-18 + 0,5 ПД	20,5	105	0,35	97	28,6
3	РПП-СКН-18 + 0,75 ПД	20,8	180	0,11	112	31,4
4	РПП-СКН-18 + 1,0 ПД	18,6	125	–	121	42,2
5	РПП-СКН-18 + 1,5 ПД	17,0	90	–	129	53,5
6	РПП-СКН-18 + 2,0 ПД	15,2	35	–	138	64,7
7	РПП-СКН-26 + 0,25 ПД	15,0	60	0,49	92	5,2
8	РПП-СКН-26 + 0,5 ПД	18,9	110	0,28	101	27,8
9	РПП-СКН-26 + 0,75 ПД	19,5	200	0,09	115	32,1
10	РПП-СКН-26 + 1,0 ПД	18,0	145	–	127	41,3
11	РПП-СКН-26 + 1,5 ПД	16,5	105	–	135	55,0
12	РПП-СКН-26 + 2,0 ПД	11,7	30	–	143	66,1
13	РПП-СКН-40 + 0,25 ПД	14,2	50	0,38	97	4,8
14	РПП-СКН-40 + 0,5 ПД	19,4	95	0,21	109	28,0
15	РПП-СКН-40 + 0,75 ПД	18,5	170	0,02	122	33,6
16	РПП-СКН-40 + 1,0 ПД	18,1	195	–	133	42,8
17	РПП-СКН-40 + 1,5 ПД	15,7	95	–	139	55,7
18	РПП-СКН-40 + 2,0 ПД	10,3	25	–	152	65,3

Таблица 3. Физико-механические свойства динамически вулканизованных серой эластопластов РПП + 40% масс. СКН в присутствии 5-8% масс. РППМАК.

№	Содержание серы в составе смеси РПП + 40% масс. СКН, % масс.	Разрушающее напряжение σ	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин	Теплостойкость, °С	Гель-фракция, % масс.
1	РПП-СКН-18 + 1,0 S	12,9	95	0,59	85	1,3
2	РПП-СКН-18 + 3,0 S	15,5	155	0,48	89	12,7
3	РПП-СКН-18 + 5,0 S	17,8	190	0,33	92	17,5
4	РПП-СКН-18 + 7,0 S	17,6	225	0,24	96	19,9
5	РПП-СКН-26 + 1,0 S	12,4	100	0,54	89	1,2
6	РПП-СКН-26 + 3,0 S	16,9	175	0,50	93	14,4
7	РПП-СКН-26 + 5,0 S	19,5	200	0,35	96	18,6
8	РПП-СКН-26 + 7,0 S	18,8	215	0,22	99	21,2
9	РПП-СКН-40 + 1,0 S	12,0	90	0,51	92	1,2
10	РПП-СКН-40 + 3,0 S	16,2	135	0,32	97	15,0
11	РПП-СКН-40 + 5,0 S	20,1	185	0,22	102	19,8
12	РПП-СКН-40 + 7,0 S	19,8	210	0,15	105	22,7

в достаточном количестве в структуре СКН. Для РПП наиболее уязвимыми являются третичные атомы углерода в пропиленовых звеньях. Поэтому при использовании ПД их содержание варьировали таким образом, чтобы предопределить их оптимально допустимую для этой цели концентрацию. При очень низких концентрациях ПД ее действие может оказаться недостаточным для динамической вулканизации эластопластов. В то же время, избыток ПД может способствовать протеканию сшивки по всей массе полимерной смеси, включая макроцепи РПП, с образованием густосетчатой жесткой структуры, которая, как правило, способствует ухудшению основных физико-механических характеристик. Исходя из вышеизложенного, для выбора оптимальной концентрации вулканизующего агента его содержание варьировали в широком диапазоне, в пределах 0,25–2,0% масс. Результаты исследования сшитых эластопластов представлены в таблице 2. Из приведенных в таблице 2 экспериментальных данных можно установить, что концентрация сшивающего агента оказывает существенное влияние на физико-механические свойства эластопластов. При этом в качестве объекта исследования использовали композиции РПП с 40% масс. содержанием СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Как было показано выше, это та концентрация СКН, при которой полимерная смесь обладает свойствами эластопласта. Анализируя данные в таблице 2, можно заметить, что, независимо от типа СКН, с увеличением концентрации ПД от 0,25 до 2,0% масс. разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов изменяются по определенной закономерности с максимумом при 0,5–0,75% масс. содержания сшивающего агента. Дальнейшее повышение концентрации ПД сопровождается монотонным снижением разрушающего напряжения и относительного удлинения вулканизатов при полном отсутствии текучести расплава вулканизатов. Установлено также, что с ростом концентрации ПД увеличивается содержание гель-фракции в образцах. При 2,0% масс. содержании ПД максимальное значение гель-фракции изменяется в пределах 64,7–66,1% масс. Что касается теплостойкости вулканизатов, то, независимо от типа СКН, с ростом концентрации ПД ее значение непрерывно

возрастает. При этом по мере перехода от СКН-18, СКН-26 до СКН-40 максимальная теплостойкость вулканизатов соответственно увеличивается от 138 до 152°C. Повышение теплостойкости является результатом образования густосетчатой сшитой структуры эластопласта. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации ПД ПТР вулканизатов резко снижается вплоть до нулевого значения. Так, например, при 1,0% масс. содержании ПД и выше образцы вулканизатов практически полностью теряют способность к течению, т.е. ПТР равен нулю. Нулевое значение ПТР образцов свидетельствует о невозможности их переработки методами литья под давлением и экструзии. Поэтому считали, что оптимальной концентрацией ПД, при которой расплав вулканизата еще обладает способностью к переработке, является 0,5–0,75% масс. При такой концентрации ПД образуется редкосетчатая сшитая структура, которая преимущественно формируется по месту разрыва двойных связей СКН. Это обстоятельство, собственно, и свидетельствует о получении динамически вулканизованных эластопластов, в которых дисперсная фаза представлена в виде сшитых структурных единиц. При более высокой концентрации ПД сшивка происходит по всему объему образца, включая не только дисперсную фазу, но и дисперсную среду полимерной матрицы (РПП). В этом случае образуется плотно сшитая пространственная структура, способствующая ухудшению свойств конечного материала.

Проводимые интенсивные исследования по процессу вулканизации полимерных систем с использованием различных типов вулканизующих агентов показали значительный удельный вес и эффективность серной вулканизации.

В отличие от ПД, серная вулканизация в корне отличается от пероксидной, и объясняется это тем, что в этом случае процесс сшивки протекает в более мягком режиме преимущественно по α -метиленовым и двойным связям полимерных компонентов. Принимая во внимание, что концентрация двойных связей в СКН многократно выше, чем у РПП, вероятнее всего, сшивка будет протекать преимущественно в эластомерной фазе.

Процесс вулканизации начинается с образования радикальной частицы в результате разрыва циклической молекулы серы. Радикальная частица взаимодействует с молекулой каучука, атакуя его преимущественно по α -метиленовому водороду. После отрыва водорода от молекулы каучука остается макромолекула каучука с радикальным центром и радикал $\text{HS}^\bullet$. Тиорадикал может атаковать очередную молекулу каучука, но более вероятно его присоединение по двойной связи очередной макромолекулы. Макромолекула с радикальным центром атакует неактивную макромолекулу каучука с образованием поперечной связи. Радикальный центр перемещается за счет π -электронов двойной связи и обеспечивает атаку очередной макромолекулы или нейтральной молекулы серы. Реакция имеет цепной механизм, ее скорость зависит как от стерических препятствий атаки радикальных частиц, так и от кинетики образования первых радикальных частиц [11].

В таблице 3 приводятся результаты исследования влияния серной вулканизации на изменение физико-механических свойств динамически вулканизованных эластопластов на основе РПП и СКН различных марок. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице, можно заметить, что, в отличие от ПД, серная вулканизация в определенной степени способствует постоянному улучшению свойств вулканизатов. Так, например, с увеличением концентрации серы от 1,0 до 7,0% масс. разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение и теплостойкость имеют характерную тенденцию к росту. Однако значения прочности, теплостойкости и содержания гель-фракции у серных вулканизатов несколько ниже, чем у пероксидных. Сравнительно низкое содержание гель-фракции можно интерпретировать, с одной стороны, образованием сшитой пространственной

структуры со сравнительно меньшей частотой поперечных связей, а с другой – вместо жесткой С–С связи образуется более гибкая С–S–С связь. Этим, собственно, и объясняется, что все рассматриваемые серные вулканизаты обладают способностью к сравнительно большим деформациям, к течению, т.е. могут перерабатываться как обычные термопласты.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что с целью улучшения совместимости полярного СКН с неполярным РПП в качестве компатибилизатора использовали привитой сополимер полипропилена с метакриловой кислотой (ППМАК). Свойства резины в полимерных смесях на основе РПП + СКН проявляются в композициях, содержащих не менее 30–40% масс. СКН. Чем больше концентрация нитрильных групп в СКН, тем при более высокой предельной концентрации эластомера достигаются эластопластические свойства в композиции РПП + СКН.

Для получения динамически вулканизованных эластопластов последние подвергали сшиванию с использованием пероксидной и серной вулканизации. В отличие от серной вулканизации, пероксидная способствует существенному снижению ПТР эластопластов.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с.12–16.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с.11–16.
4. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. М: Наука, 2004, 173 с.
5. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов// Пластические массы, 2010, №10, с.32–37.
6. Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. Модификация полимеров полимерными добавками // Успехи химии, 1989, т. LVIII, вып. 8, С. 1384–1403.
7. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе/ Баку: Элм, 2013, 152 с.
8. Кахраманов Н.Т. ИК-спектральный анализ структуры привитых сополимеров ПЭ с акриловыми мономерами. // Азербайджанский химич. журн., 2004, №2, с.156–158.
9. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты. // Успехи химии, 2002, 71, №1, с. 5–38.
10. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Осипчик В.С. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов и бутадиен-нитрильного каучука.// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019, №1, с.14–20.
11. http://www.chemfive.info/news/sernaja_vulkanizacija_kauchukov/2015-05-26-540.

Влияние добавок углеродных наночастиц и способов их совмещения с эпоксидной матрицей на свойства полимерных композиционных материалов

The effect of the addition of carbon nanoparticles and methods for combining them with an epoxy matrix on the properties of polymeric composite materials

В.П. КАСИЛОВ¹, К.С. ПАХОМОВ², Н.В. ПИМЕНОВ²

V.P. KASILOV¹, K.S. PAKHOMOV², N.V. PIMENOV²

¹ Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)
Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN)

² АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»)
JSC Central Scientific Research Institute of Special Engineering (JSC TsNIISM)
pahomov_kirill_sp@mail.ru

Проведена оценка влияния способов введения углеродных наночастиц в эпоксидное связующее и их количества на комплекс физико-механических характеристик однонаправленных органо- и углепластиков. Показано увеличение разрывной нагрузки в микропластиках из углеродной нити до 86% за счет ввода наночастиц. Установлено увеличение прочности при сжатии однонаправленных образцов углепластиков, модифицированных наночастицами с помощью волновой машины, до 32% в сравнении с немодифицированными.

Ключевые слова: наночастицы, эпоксидные связующие, углеродные волокна, арамидные волокна, волновой аппарат, физико-механические характеристики

The influence of the methods of introducing carbon nanoparticles into the epoxy binder and their amount on the complex of physicomechanical characteristics of unidirectional organic and carbon plastics was evaluated. An increase in the breaking load in microplastic made of carbon filaments up to 86% due to the introduction of nanoparticles is shown. An increase in the compressive strength of unidirectional carbon-fiber specimens modified with nanoparticles using a wave machine, up to 32% in comparison with unmodified, has been established.

Keywords: nanoparticles, epoxy binders, carbon fibers, aramid fibers, wave apparatus, physicomechanical characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-34-37

В работе рассмотрено влияние добавок наночастиц технического углерода, вводимых различными способами в композиции на основе органических и углеродных наполнителей и эпоксидного связующего на физико-механические свойства получаемых полимерных композиционных материалов (ПКМ).

В качестве объектов исследований использовали эпоксидное связующее марки ЭДТ-10 (ТУ ВЗ-779-2010), представляющее собой продукт совмещения эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с эпоксидной алифатической смолой ДЭГ-1 и отвердителем – триэтаноламинотитанатом (ТЭАТ-1). В качестве модификатора использовали углеродные наночастицы, полученные путем пиролиза метана над поверхностью специального катализатора при температуре 700–850°C. В качестве армирующих наполнителей использовали углеродную нить УКН-5000 (ГОСТ 28008-88) производства «Аргон», арамидный жгут Русар-С600-А (ТУ 2272-006-18059169-2007) производства НПП «Термотекс».

Основные технические характеристики армирующих волокнистых материалов приведены в табл. 1 и 2.

Углеродные наночастицы смешивали с компонентами связующего двумя способами:

1) механическим перемешиванием компонентов связующего и наночастиц в течение 10–15 минут с помощью якорной мешалки;

2) перемешиванием наночастиц и эпоксидных олигомеров с использованием разработанного в центре нелинейной волновой механики (ИМАШ РАН) волнового аппарата для обработки многофазных сред, создающего в жидкой среде мощные вихревые кавитационные потоки [1].

Полученную смесь эпоксидных олигомеров с наночастицами использовали для приготовления связующего. Для сравнения были использованы четыре варианта связующих:

1 – связующее ЭДТ-10, приготовленное по стандартной технологии согласно технологической инструкции (ЭДТ-10 шт);

2 – связующее ЭДТ-10, приготовленное по штатной технологии согласно технологической инструкции с добавлением 0,01 масс.% наночастиц, вводимых при перемешивании механической мешалкой с якорной насадкой (ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%);

3 – связующее ЭДТ-10, приготовленное в центре нелинейной волновой механики при воздействии волновой аппаратуры (ЭДТ-10 ИМАШ);

4 – связующее ЭДТ-10, приготовленное в центре нелинейной волновой механики с добавлением 0,01 масс.% наночастиц технического углерода (ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%).

Таблица 1. Основные характеристики углеродной нити УКН-5000.

Наименование показателей	
Номинальная линейная плотность, текс	410
Модуль упругости, ГПа	210±30
Разрушающее напряжение элементарной нити при растяжении, ГПа, не менее	2,5
Удельная разрывная нагрузка нити при разрыве петлей, сН/текс, не менее	7,0
Массовая доля аппрета, %	2,0–6,0
Плотность нити, г/см ³	1,75±0,04

Таблица 2. Основные характеристики арамидного жгута Русар-С600-А.

Наименование показателей	
Номинальная линейная плотность, текс	600
Разрывная нагрузка жгута, кН, не менее	1500
Разрушающее напряжение комплексной нити при растяжении в микропластике, МПа, не менее	5886
Динамический модуль упругости комплексных нитей, ГПа, не менее	157
Фактическая влажность жгута, %, не более	3

С использованием указанных четырех вариантов связующих в одинаковых условиях были изготовлены образцы микропластиков и однонаправленных ПКМ. Однонаправленные образцы для испытаний получали путем разрезки плоских заготовок, полученных методом «мокрой» намотки и отвержденных в прессе по стандартному температурно-временному режиму с максимальной температурой 160°C.

Результаты испытаний микропластиков и однонаправленных пластиков представлены в таблицах и на рисунках ниже.

Таблица 3. Результаты испытания углеродных микропластиков на основе нитей УКН-5000 и 4 вариантов связующих.

Среднее значение параметра испытания	УКН-5000 + ЭДТ-10 шт	УКН-5000 + ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	УКН-5000 + ЭДТ-10 ИМАШ	УКН-5000 + ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	66,8	124,4	80,8	75,9

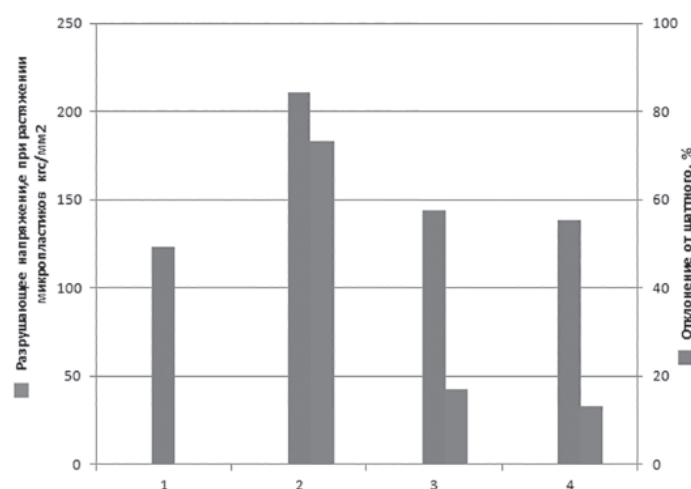


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при испытании микропластиков на основе углеродного волокна УКН-5000 на растяжение от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%.

Из табл. 3 видно, что добавление наночастиц механическим способом (мешалкой с якорной насадкой) привело к увеличению прочностных показателей почти вдвое, а волновое смещение штатного связующего повысило на 16%. Введение в связующее добавки наночастиц волновым способом привело к снижению прочности по сравнению со связующим без нанодобавок.

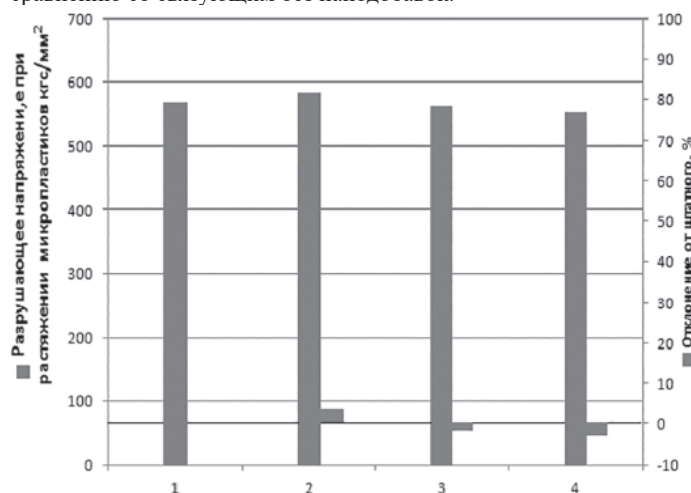


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при испытании микропластиков на основе арамидного волокна Русар-С600 на растяжение от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%.

На физико-механических характеристиках образцов микропластика из Русар С600-А введение наночастиц практически не отразилось.

Таблица 4. Результаты испытания микропластиков на основе нитей Русар С600-А и 4 вариантов связующих.

Среднее значение параметра испытания	Русар С600-А + ЭДТ-10 шт	Русар С600-А + ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	Русар С600-А + ЭДТ-10 ИМАШ	Русар С600-А + ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	272,7	274,5	253,9	261,5

Таблица 5. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на основе УКН-5000 и 4 вариантов связующих [2–4].

Определяемая характеристика, размерность	Вид связующего			
	ЭДТ-10 (штатный)	ЭДТ-10 + НЧ 0,01	ЭДТ-10 ИМАШ	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	109,6	110,5	112,9	117,2
Модуль упругости при растяжении, ГПа	153	147	173	157
Разрушающее напряжение при сжатии, кгс/мм ²	75,1	61,1	60,9	80,2
Разрушающее напряжение при изгибе, кгс/мм ²	155,1	130,6	161,6	156
Модуль упругости при изгибе, ГПа	144	132	151	152
Плотность, г/см ³	1,53	1,50	1,57	1,57

Исходя из данных табл. 4 и рис. 2 было принято решение дальнейшие исследования проводить на образцах пластиков, изготовленных на основе углеродной нити УКН-5000.

Прочность при растяжении плоских однонаправленных образцов углепластиков, с применением при изготовлении связующего волнового метода, незначительно отличается от прочности пластика на штатном связующем.

Углепластики из связующего, обработанного в ИМАШ, увеличили модуль упругости при растяжении на 13%.

Разрушающее напряжение при сжатии снизилось более чем на 18%, изгибные характеристики остались неизменными.

Для сравнения с вариантом, где вводимая доля наночастиц составляла 0,01 масс.%, были изготовлены образцы однонаправленных углепластиков на основе связующего ЭДТ-10 с введенным техническим углеродом в количестве 0,1 масс.%.

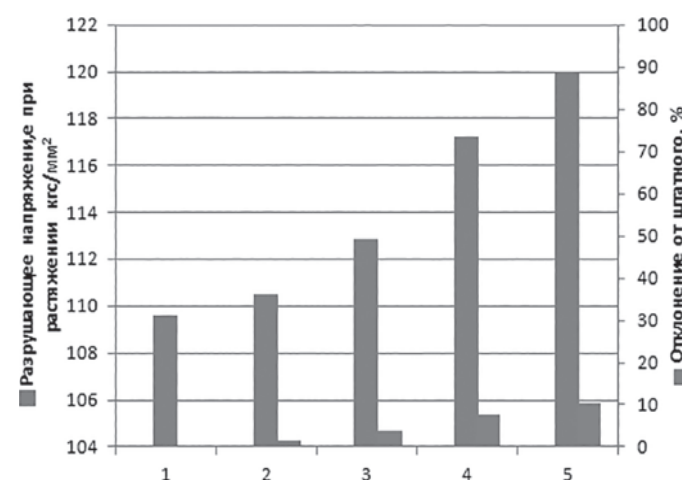


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

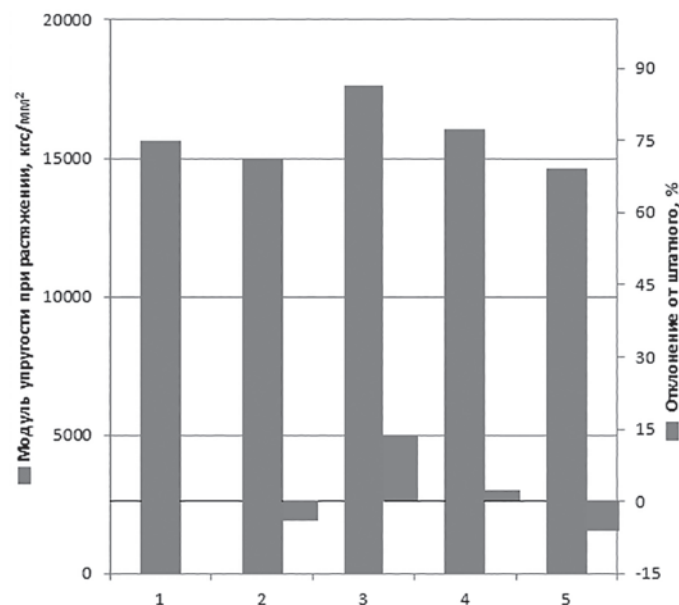


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при растяжении образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

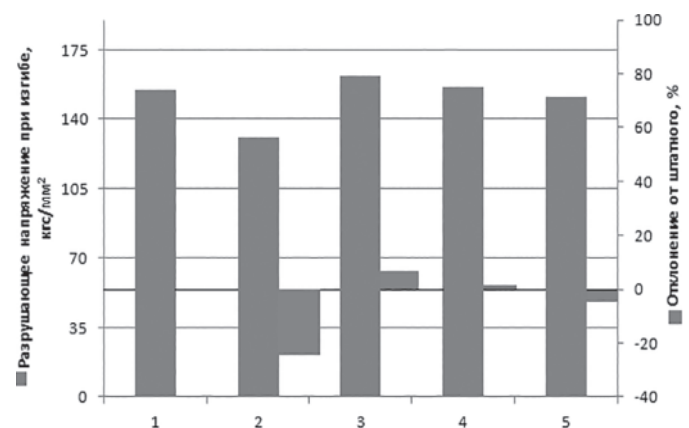


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

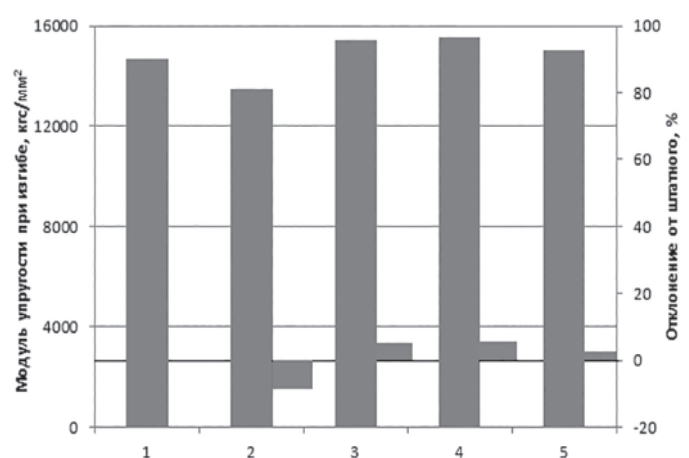


Рис. 6. Зависимость модуля упругости при изгибе образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

Данные по физико-механическим показателям углепластиков представлены в таблицах 6, 7, 8.

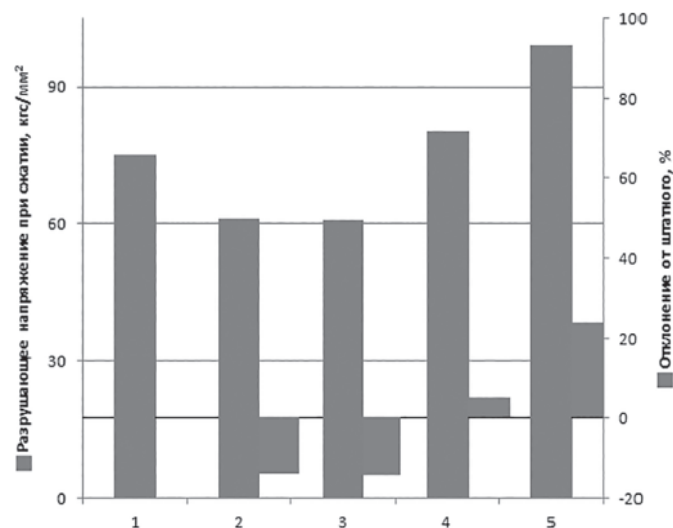


Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

По данным таблиц видно, что увеличение концентрации частиц технического углерода с 0,01 до 0,1 масс.% не дало явного повышения прочности, а модуль даже несколько снизился.

Таким образом, при испытаниях образцов микропластиков на основе модифицированных наночастицами связующих и углеродных волокон показатель разрушающего напряжения при растяжении в пластике возрос на 86% относительно немодифицированных образцов.

В то же время на разрывные нагрузки микропластиков, полученных с использованием арамидного жгута Русар-С, введение углеродных наночастиц не повлияло.

Таблица 6. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на растяжение из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания наночастиц технического углерода [2].

Определяемая характеристика, размерность	Вид связующего	Средн. значение
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм²	ЭДТ-10 шт	109,6
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	110,5
	ЭДТ-10 ИМАШ	112,9
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	117,2
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	120
Модуль упругости при растяжении, ГПа	ЭДТ-10 шт	153
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	147
	ЭДТ-10 ИМАШ	173
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	157
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	144

Таблица 7. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на изгиб из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания добавки наночастиц технического углерода [3].

Определяемая характеристика, размерность	Вид материала	Средн. значение
Разрушающее напряжение при изгибе, кгс/мм²	ЭДТ-10 шт	155,1
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	130,6
	ЭДТ-10 ИМАШ	161,6
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	156
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	151
Модуль упругости при изгибе, ГПа	ЭДТ-10 шт	144
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	132
	ЭДТ-10 ИМАШ	151
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	152
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	148

Таблица 8 Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на сжатие из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания добавки наночастиц технического углерода [4].

Определяемая характеристика, размерность	Вид материала	Средн. значение
Разрушающее напряжение при сжатии, кгс/мм ²	ЭДТ-10 шт	75,1
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	61,1
	ЭДТ-10 ИМАШ	60,9
	ЭДТ-10 ИМАШ +НЧ 0,01%	80,2
	ЭДТ-10 ИМАШ+НЧ 0,1%	99

Разрушающие напряжения при растяжении, изгибе и сжатии однонаправленных образцов углепластиков, изготовленных на основе связующего ЭДТ-10 с добавкой 0,01% наночастиц, введенных в связующее с помощью волнового аппарата, возросли на 6–7%.

Однонаправленные образцы углепластика с концентрацией углеродных наночастиц 0,1%, полученные тем же способом, при испытании на сжатие оказались прочнее немодифицированных на 32%.

Таким образом, показана перспективность модифицирования эпоксидных связующих наночастицами с использованием волнового аппарата.

Литература

1. Ганиев Р.Ф. Волновые машины и технологии (введение в волновую технологию). – М.: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. – 192 с.
2. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
3. ГОСТ 4648-71 Пластмассы. Метод испытаний на статический изгиб.
4. ГОСТ 4651-82 Пластмассы. Метод испытания на сжатие.

Структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе Structuring biopolymer compositions and films based on them

В.И. ЧУРСИН

V.I. CHURSIN

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

AN Kosygin State University of Russia, Moscow

mars8848@rambler.ru

Приведены данные о свойствах биополимерных композиций, модифицированных полисахаридами и структурированных глиоксалем. Дана оценка механических, оптических и диэлектрических свойств композитных пленок в зависимости от массовой доли полисахаридных компонентов, расхода сшивающего реагента и времени выдерживания композиции.

Ключевые слова: белковый порошок, альгинат натрия, яблочный пектин, композиции, структурирование, вязкость, биополимеры

Data on the properties of biopolymer compositions modified with polysaccharides and structured by glyoxal are presented. The mechanical, optical, and dielectric properties of composite films are estimated as a function of the mass fraction of the polysaccharide components, the consumption of crosslinking reagent, and the holding time of the composition.

Keywords: protein powder, sodium alginate, apple pectin, compositions, structuring, viscosity, biopolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-38-42

Получение биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время является одним из актуальных направлений исследований в связи с их широким применением в медицине, косметологии, пищевой промышленности [1–3]. В медицине такие материалы используются для изготовления ранозаживляющих повязок, в качестве носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия. В производстве продуктов питания биоразлагаемые материалы применяют для упаковки пищевых продуктов и создания съедобных пленок. Основу таких материалов составляют белки животного происхождения (коллаген) и полисахариды. Преимуществами биополимерных пленок являются низкие затраты на их производство, обусловленные простотой технологии получения и доступностью сырья, экологическая безопасность, возможность повышения функциональности посредством их модификации.

Под функциональностью следует понимать совокупность показателей, позволяющих определять эффективность применения биополимерных пленок в соответствии с их назначением. Для композиций медицинского назначения к таким показателям можно отнести биосовместимость, отсутствие токсичности, значение pH геля или раствора, гигроскопичность, транспортные свойства. Для съедобной упаковки основными требованиями являются безопасность, антимикробные свойства, физико-механические характеристики (прочность, удлинение, паро- и влагопроницаемость). Для пленок технического назначения особую значимость приобретают прочностные и электрофизические характеристики (проводимость, диэлектрическая проницаемость).

Выбор полимеров для создания биодеградируемых пленок достаточно широк, но в целом предпочтение отдается полисахаридам, таким как хитозан, альгинат натрия, производные крахмала, пектин, каррагинан [4, 5]. Перспективными материалами для получения композиционных пленок являются не только природные полимеры, но и синтетические, например, полиакриловая кислота, характеризующаяся биосовместимостью, способностью к биоразрушению, хорошей пленкообразующей способностью. В ряде работ описываются биополимерные композиции и пленки на основе природного белка коллагена, синтетических полимеров и полисахаридов. При этом коллагенсодержащие компоненты получают на основе побочных продуктов кожевенного производства [2, 6]. Показано, что, варьируя качественный и количественный состав композиций, можно целенаправленно регулировать комплекс физико-механических и потребительских свойств получаемых пленочных материалов.

Из литературных данных [5, 7] известно, что биополимерные пленки, полученные на основе белков и полисахаридов, обладают неудовлетворительными механическими свойствами. Так, пленки, полученные из композиций, содержащих раствор белка в уксусной кислоте, полиакриловую кислоту и агар-агар, несмотря на высокую прочность 11,1 МПа, характеризовались незначительным относительным удлинением 8,2% [7].

Повысить прочностные характеристики таких композиционных пленок можно при введении в состав композиции синтетического полимера или структурирующей добавки. При этом следует иметь в виду, что структура и свойства биополимерных пленок во многом зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий между отдельными компонентами смеси, то есть от их совместимости. Таким образом, установление оптимальных соотношений полимеров различного происхождения в конкретной композиции, позволяющих получить пленочные материалы с требуемыми функциональными свойствами, является одной из основных задач настоящего исследования.

В качестве основных компонентов использовали белковый порошок, полученный из дермы шкур крупного рогатого скота по методике, изложенной в работе [6]. Присутствие в составе белка аминокислотных и гидроксильных групп позволяет осуществлять структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе. Другим компонентом базовой композиции выбрана полиакриловая кислота (ПАК 30) производства НИИ Полимеров (ТУ 2219-480-00208947-2007). Для расширения спектра функциональных свойств базовой композиции использовали полисахариды: яблочный пектин (ТУ 9369-003-011602-1713-2007) и альгинат натрия (ТУ 15-544-83). В качестве сшивающего реагента ковалентного типа применяли глиоксаль (производства Новохим ТУ 2633-003-67017122-2011). Для приготовления композиций использовали 3%-й раствор белкового порошка (БП) в 1,5%-ном водном растворе гидроксида натрия, 3%-й водный раствор полиакриловой кислоты, 3%-й водный раствор альгината натрия и 3%-й водный раствор пектина.

Композиции получали смешением водных растворов ПАК, щелочного раствора белка и полисахарида одинаковых концентраций при различных массовых соотношениях. В качестве пластификатора использовали глицерин. Вязкость растворов измеряли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1,31 мм при 20°C. Электропроводность исследовали на кондуктометре HANNA 7389. Для повышения прочностных свойств полимерных пленок в композиции вводили структурирующий реагент глиоксаль в количестве от

0,5 до 2% от массы композиции. Пленки получали на целлофановых подложках в чашках Петри из растворов 3%-ной концентрации и высушивали в свободном состоянии при температуре 18–20°C. Толщину пленок измеряли микрометром. Диэлектрическую проницаемость пленок определяли стандартным конденсаторным методом (ГОСТ 22372-77). Механические свойства пленок исследовали на приборе Поляни.

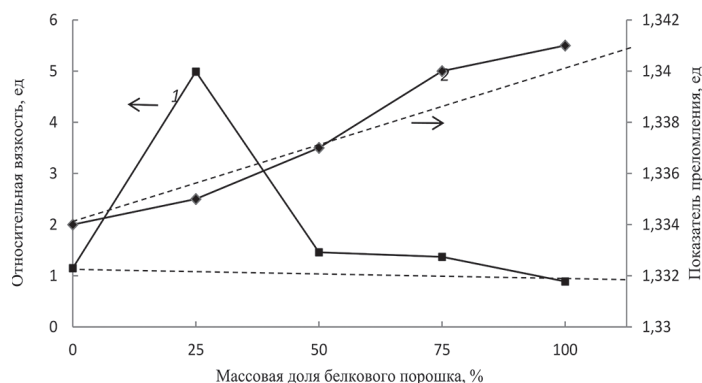


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости (1) и показателя преломления (2) композиции от массовой доли раствора БП (штриховые линии — аддитивные зависимости).

Известно [4], что свойства биополимерных композиций и пленок на их основе во многом определяются соотношением и структурными характеристиками отдельных компонентов, определяющими интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Свойства приготовленных композиций и оптимальное соотношение компонентов определяли по комплексу показателей, таких как вязкость, показатель преломления, электропроводность (рис. 1). Экспериментально установлено, что в композиции ПАК/БП оптимальным соотношением компонентов является соответственно 75/25, что подтверждено положительным отклонением значений относительной вязкости и показателя преломления смеси от аддитивных значений [7, 8]. В табл.1 приведены механические характеристики биополимерных пленок, полученных при различных соотношениях исходных компонентов.

Таблица 1. Прочностные характеристики пленок состава белок/полиакриловая кислота.

Состав композиции, масс.ч.	Толщина, мм	Удлинение, %	Напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа
белок 100	0,41	10	0,027	0,13
белок / ПАК 75/25	0,423	14	0,026	0,01
белок / ПАК 50/50	0,236	3	0,091	0,23
белок / ПАК 25/75	0,153	7	1,973	1,37

Из представленных данных следует, что основную роль в прочностных характеристиках биополимерных пленок играет синтетический полимер, поскольку напряжение при разрыве возрастает с увеличением массовой доли ПАК. По мере увеличения содержания ПАК в композиции толщина биополимерных пленок уменьшается, что свидетельствует о компактизации структуры. Исходя из полученных результатов в качестве базовой композиции был выбран состав белок/ПАК при соотношении 25/75, поскольку оно является оптимальным с точки зрения совместимости, а композитные пленки характеризуются наиболее высокими прочностными характеристиками.

Следует отметить, что биополимерные пленки, полученные на основе базовой композиции, характеризуются малой эластичностью. Относительное удлинение пленок составляет от 3 до 14%. В этой связи представлялось целесообразным введение в композицию третьего компонента, который бы позволил улучшить прочностные характеристики пленок без снижения их способности к биодegradации. В качестве таких компонентов были выбраны полисахариды: пектин и альгинат натрия (АН). Эти соединения хорошо растворяются в воде, обладают волокно- и пленкообразующими свойствами [8].

На рис. 2 (а, б) представлены диаграммы в координатах "напряжение-деформация", полученные при испытании трехкомпонентных биополимерных пленок, сформированных с введением в базовую композицию полисахаридов. Из представленных на рис. 2а зависимостей можно сделать вывод, что базовая композиция в системе выполняет роль пластификатора, то есть при сохранении прочности пленки относительное удлинение увеличивается в 2–4 раза. Этот эффект может быть объяснен нарушением системы водородных связей в структуре АН при более высокой массовой доле базовой композиции в системе. Максимальное удлинение соответствует массовой доле АН в базовой композиции, равной 25, а вид зависимости свидетельствует о вязком характере разрушения пленки при приложении нагрузки.

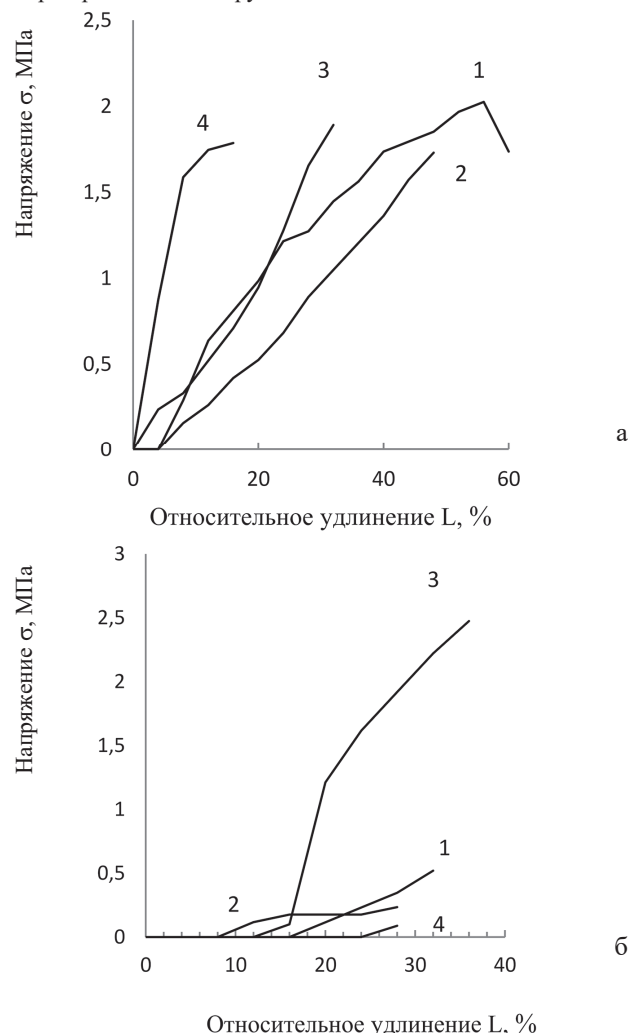


Рис. 2. Диаграмма напряжение-деформация биополимерных пленок с массовой долей АН: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100.

Высокометилованный пектин (степень этерификации 67–69%) по сравнению с АН менее структурирован [9], поэтому при модификации композиции пектином существенного увеличения прочностных показателей не установлено, вероятно, вследствие образования меньшего количества электрвалентных связей между функциональными группами компонентов при формировании пленки, поскольку значительная часть карбоксильных групп в пектине замещена метоксильными группами. И только увеличение доли пектина в композиции до 75% позволяет увеличить прочность и удлинение композитной пленки.

Исходя из полученных данных, в качестве оптимальных композиций выбраны составы базовая композиция/полисахарид при соотношении 25/75.

Экспериментальные данные по оценке влияния полисахаридов на прочностные характеристики биополимерных пленок представлены в табл. 2. Влияние полисахаридных компонентов проявляется в увеличении толщины композитных пленок, причем при модификации базовой композиции АН прирост толщины составляет 25%.

Из данных табл. 2 следует, что пленки, модифицированные полисахаридами, характеризуются более высокими механическими

свойствами, чем пленки, полученные на основе базовой композиции. То есть, можно говорить о синергизме прочностных характеристик биополимерных пленок. Важно отметить, что при модификации базовой композиции полисахаридами этот синергизм проявляется во всем диапазоне соотношений. Можно предположить, что повышению прочностных свойств композитных пленок способствует образование водородных связей между карбоксильными группами полисахаридов и функциональными группами полимеров базовой композиции, которые дополнительно стабилизируют структуру пленки. Вероятно, этим обусловлен незначительный эффект структурирования базовой композиции при использовании пектина, карбоксильные группы которого частично этерифицированы.

Таблица 2. Прочностные характеристики пленок, полученных из модифицированной полисахаридами базовой композиции.

Массовая доля полисахарида в композиции	Толщина, мм	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа
АН	25	0,19	60	1,7
	50	0,21	48	1,7
	75	0,24	32	1,9
	100	0,28	16	1,8
Пектин	25	0,19	32	0,52
	50	0,19	28	0,24
	75	0,22	36	2,48
	100	0,25	28	0,09

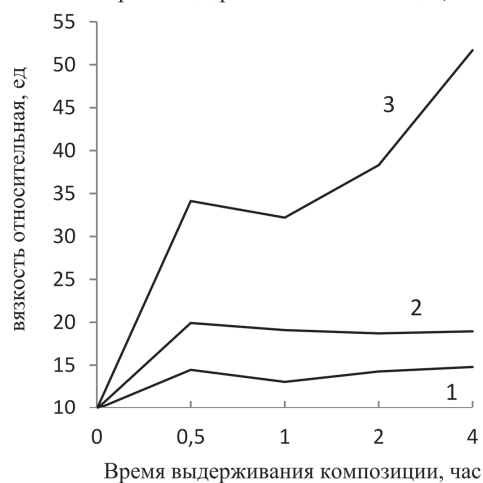
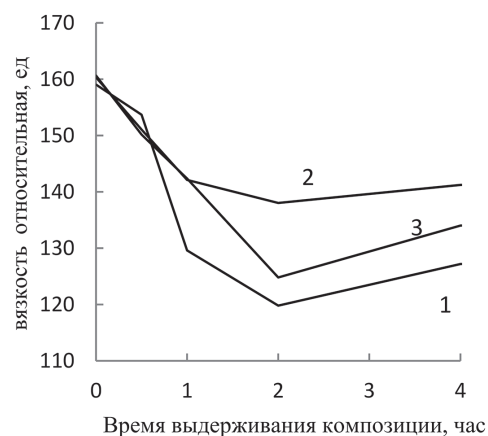


Рис. 3. Относительная вязкость биополимерных композиций в зависимости от расхода глиоксали и времени выдерживания биополимерной композиции, модифицированной АН (а) и пектином (б). Расход глиоксали (%) 0,5 – (1), 1,0 – (2), 1,5 – (3).

Известно [8], что пленки, сформированные из смесей совместимых компонентов, обладают хорошими механическими свойствами, при этом прочность таких пленок выше, чем среднемассовая прочность исходных компонентов. В соответствии с этим можно сделать вывод, что исходные компоненты, из которых получены

исследованные биополимерные пленки, можно характеризовать как совместимые.

Несмотря на достигнутое упрочнение биополимерных пленок, следует признать, что прочностные свойства в пределах 1,9–2,5 МПа и удлинение не выше 36% не являются оптимальными значениями, что потребовало проведения дополнительных исследований по возможности структурирования их за счет образования поперечных сшивок между отдельными макромолекулами. В литературе приводятся сведения об увеличении прочности биополимерных пленок при введении в композицию альдегидов, карбодиимидов, эпоксидов [10]. С учетом требований к биоразлагаемости, отсутствию аллергенности и токсичности, наиболее приемлемым химическим реагентом для этой цели может быть диальдегид глиоксаль.

Глиоксаль вводили в композиции, модифицированные полисахаридами, в количестве 0,25, 0,5 и 1,0% от массы композиции. Исследовали кинетику изменения вязкости системы в зависимости от расхода глиоксали и времени обработки.

Из представленных на рис. 3а зависимостей видно, что в первый момент времени введение глиоксали в композицию, модифицированную АН, приводит к снижению вязкости системы. Это может являться следствием взаимодействия глиоксали с аминогруппами белка и гидроксильными группами альгината натрия, что приводит к разрыву части водородных связей в композиции. Однако с течением времени между отдельными функциональными группами компонентов смеси образуются мостики за счет конденсации метильных производных, что приводит к увеличению вязкости композиции. Интересно отметить, что минимальное падение вязкости системы наблюдается при расходе глиоксали 1 масс.%. Вероятно, это количество глиоксали является оптимальным с точки зрения соотношения реакционноспособных функциональных групп в составе композиции.

В ходе эксперимента через 30 минут и через 2 часа после введения глиоксали из композиции отбирали соответствующий объем жидкости, из которого получали пленки и исследовали их механические характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Влияние расхода глиоксали и времени выдержки композиции на свойства композитных пленок.

Время отбора пробы, час	Расход глиоксали, %					
	0,25		0,5		1,0	
	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %
АН 0,5	6,42	52	10,61	84	11,0	104
	2,85	28	2,01	20	5,47	72
	Расход глиоксали, %					
	1,0		1,5		2,0	
	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %
Пектин 0,5	0,34	80	0,1	60	3,45	28
	1,21	64	7,72	84	0,50	20

Из табл. 3 следует, что на механические характеристики композитных пленок оказывает влияние не только расход сшивающего реагента, но и время выдерживания композиции. В процессе формирования пленки концентрация раствора возрастает, что способствует увеличению скорости реакции сшивки. Сшивка бифункциональным глиоксалем, фиксируя полимерные цепи, не позволяет им принимать равновесные конформации в процессе испарения растворителя [8, 10]. Этот факт объясняет снижение физико-механических свойств биополимерных пленок, полученных из композиций, выдержанных в течение двух часов: прочность таких пленок ниже прочности пленки, полученной в условиях равновесной релаксации полимерных цепей (длительное время выдерживания композиции). При получении пленок через 0,5 часа после смешения компонентов испарение растворителя происходит быстрее, чем происходит сшивка макромолекулярных цепей биополимеров, что увеличивает прочность пленки, вследствие фиксации макромолекулярных цепей в равновесном положении, в котором в наибольшей степени реализуются межмолекулярные взаимодействия.

Наиболее высокие значения прочности и удлинения зафиксированы при испытании пленок, полученных при минимальном времени выдерживания композиции после введения глиоксали с расходом от 0,5 до 1,0%. При этом прочность увеличивается по сравнению с исходной пленкой в 5 раз, а удлинение - в 3 раза.

При введении глиоксала в композицию, модифицированную пектином, наблюдается иной характер изменения вязкости (рис. 3б), а именно при расходе глиоксала 0,5 и 1,0% вязкость увеличивается незначительно, и только при расходе сшивающего реагента 1,5% вязкость композиции возрастает с увеличением времени выдерживания композиции. По всей вероятности, вследствие меньшей структурированности пектина, гидроксильные группы молекулы полисахарида оказываются более доступными для взаимодействия с диальдегидом, что и обуславливает возможность их сшивания и образования дополнительных сшивок по функциональным группам белкового компонента.

Для композитной пленки, модифицированной пектином (табл. 3), увеличение механических свойств также зафиксировано, но в меньшей степени. Максимальная прочность композитной пленки достигнута при расходе глиоксала 1,5% и соответствует по пределу прочности значению 7,72 МПа, а по удлинению – 84%. Таким образом, обоснована возможность получения биополимерных композитных пленок с более высокими прочностными свойствами путем структурирования с использованием в качестве сшивающего реагента глиоксала.

Влияние расхода глиоксала и времени выдерживания композиции на свойства композитных пленок можно проследить, анализируя оптическую плотность этих пленок (рис. 4 а,б).

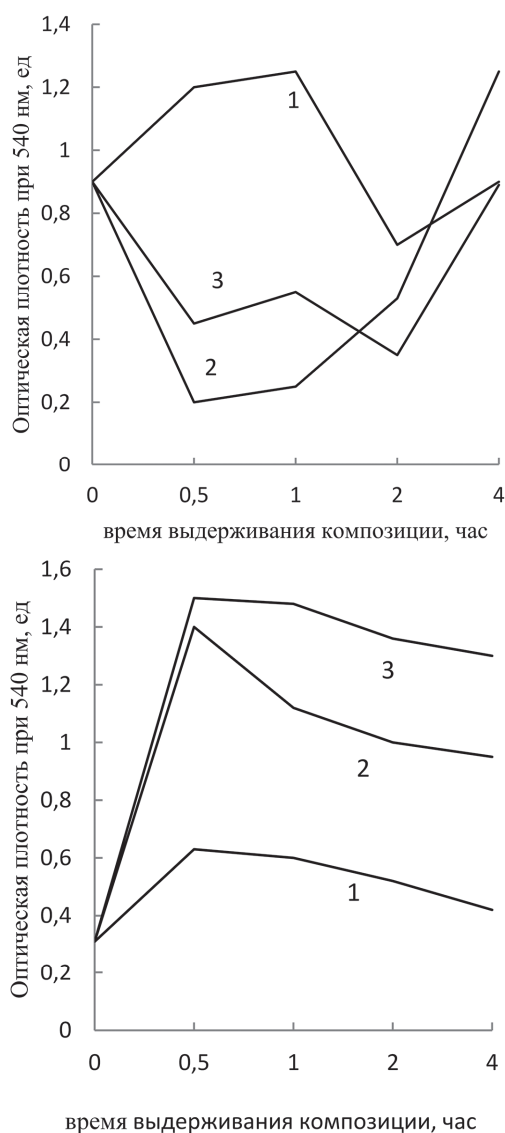


Рис. 4. Оптическая плотность композитных пленок в зависимости от расхода глиоксала и времени выдерживания биополимерной композиции, модифицированной АН (а) и пектином (б). Расход глиоксала (%) 0,5 – (1), 1,0 – (2), 1,5 – (3).

Из представленных зависимостей видно, что время выдерживания композиции и расход сшивающего реагента оказывают существенное влияние на оптическую плотность сформированных пленок. При этом наблюдаются отличия в характере изменения оптической плотности при обработке глиоксалем композиций,

модифицированных различными полисахаридами. Так, при минимальном расходе глиоксала и 30-минутной выдержке композиции, модифицированной АН, оптическая плотность пленки увеличивается. При этом достигаются максимальные значения прочности и удлинения, как это было показано ранее. Увеличение расхода сшивающего реагента в данном случае приводит к пластификации и снижению оптической плотности композитной пленки. Для композиций, модифицированных пектином (рис. 4б), увеличение расхода глиоксала при минимальном времени выдержки композиции способствует увеличению оптической плотности биополимерных пленок. Зависимость оптической плотности композитных пленок от расхода сшивающего реагента носит экстремальный характер только при малом времени выдерживания биополимерных композиций. При выдерживании композиций в течение двух и более часов оптические свойства пленок зависят только от расхода глиоксала. Сравнивая зависимость вязкости биополимерных композиций (рис. 3 а, б) и оптической плотности композитных пленок (рис. 4 а, б) от времени выдержки и расхода сшивающего реагента, можно отметить аналогичные тенденции, что позволяет сделать вывод о решающем влиянии кинетического фактора, связанного со скоростью процесса фазового разделения в процессе формирования пленки с изменением вязкости композиции [8].

В последние годы растет интерес к изучению диэлектрического поведения биополимерных композитов из-за их потенциального применения в качестве диэлектрического материала в различных электронных устройствах, таких как микросхемы и печатные платы. Известно [11], что диэлектрическая проницаемость полимеров определяется их химическим строением, морфологической структурой и составом. Диэлектрическая проницаемость несшитых глиоксалем композиционных пленок составляет 2,7 Ф/м для пленок, модифицированных АН, и 2,85 Ф/м для пленок, сформированных с участием пектина, что соответствует литературным данным для биополимерных пленок [12]. Как следует из рис. 5, введение в композицию раствора глиоксала приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композитных пленок, модифицированных полисахаридами. При этом максимум приходится на расход глиоксала в диапазоне 0,5–1,0%.

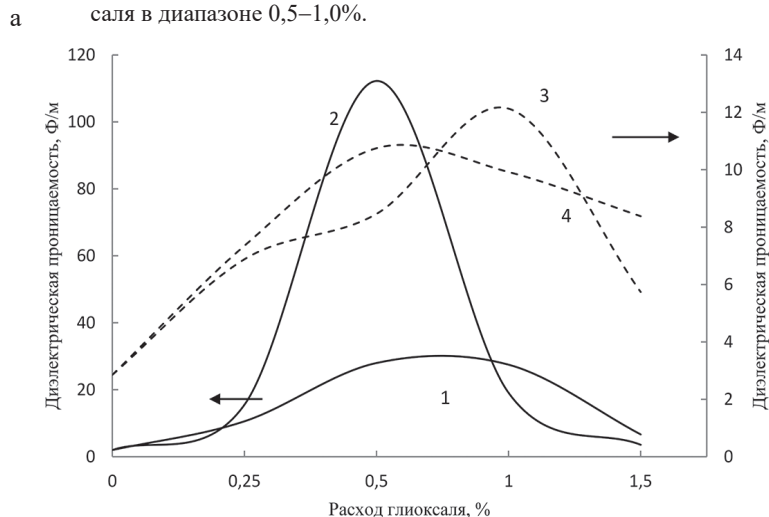


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость композитных пленок в зависимости от расхода глиоксала и времени выдерживания биополимерной композиции: модифицированной АН (1, 2) и пектином (3, 4). Время выдерживания 30 мин (1, 3) и 2 часа (2, 4).

Наблюдаемое повышение диэлектрической проницаемости композитных пленок можно объяснить пластифицирующим действием при расходе глиоксала до 1,0% от массы композиции. Небольшие по размеру по сравнению с полимерной матрицей молекулы альдегида, вступая во взаимодействие с функциональными группами полимерной цепи, уменьшают интенсивность межмолекулярного взаимодействия, что приводит к увеличению сегментарной подвижности макромолекулярных цепей.

Косвенным подтверждением увеличения сегментарной подвижности является увеличение значений относительного удлинения биополимерных пленок, модифицированных АН.

Возможно и другое объяснение повышения диэлектрической проницаемости исследованных композитных пленок, которое

может основываться на том, что при связывании глиоксаля с аминоклуппами белка ослабляется межмолекулярное взаимодействие между полипептидными цепями коллагена и макромолекулами полисахарида, содержащими карбоксильные группы. Вполне вероятно, что наблюдаемый рост диэлектрической проницаемости связан с увеличением ориентации и межфазной поляризации полимерных цепей АН. При увеличении расхода глиоксаля свыше 1% от массы композиции диэлектрическая проницаемость композитных пленок снижается за счет превалирующего процесса сшивания диальдегидом смежных полимерных молекул.

Для композитных пленок, модифицированных пектином, наблюдаются аналогичные зависимости, однако значения диэлектрической проницаемости этих композитных пленок не превышают 12 Ф/м, поскольку макромолекулы этого высокоэтерифицированного полисахарида содержат меньшее количество карбоксильных групп.

В результате выполненной работы получены данные о влиянии различных полисахаридов на свойства биополимерных композиций. Рассмотрены прочностные и электрофизические характеристики структурированных глиоксалем композитных пленок в зависимости от расхода и выдержки биополимерной композиции. Показано, что модификация базовой композиции полисахаридами с последующим введением в композицию сшивающего альдегида позволяет существенно повысить функциональные свойства композиционных биополимерных пленок, которые могут быть использованы для создания широкого спектра материалов различного назначения.

Литература

1. Цветкова Е.А., Ухарцева И.Ю. Аспекты применения высокомолекулярных соединений направленного биологического действия // Пластические массы. – 2012. – №9 – С. 45–51.
2. Васильев М.П., Алексеева Г.А. Получение и исследование биологически активных коллагеновых материалов нового поколения // Химические волокна. – 2018. – №4 – С. 67–70
3. Ibrahim M.S., Hamza M.Y., Fazal-ur-Rehman M., Zaharadeen I.M., Sirajo I.I. Biopolymer Materials, an Alternative to Synthetic Polymer Materials // International Invention of Scientific Journal. – 2018. – V.2. – № 8. – P. 286–295.
4. Роговина С.З., Алексанян К.В., Берлин А.А. Структура и свойства биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических и природных полимеров // Химические волокна. – 2016. – №3. – С. 14–21.
5. Murillo-Martinez M.M., Pedroza-Islas R., Lobato-Calleros C., Martinez-Ferez A., Vernon-Carter E.J. Designing emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: rheological, mechanical and water vapour properties // Food Hydrocolloids. – 2011. – V.25. – P. 577–585.
6. Чурсин В.И., Громова К.А. Ферментативно-термическая деструкция коллагенсодержащих отходов неспецифическими ферментными препаратами // Дизайн и технологии. – 2016. – № 53(95). – С. 57–64.
7. Любимцева Е.С., Чурсин В.И. Многокомпонентные биополимерные композиции и пленки на их основе // Дизайн и технологии. – 2017. – № 57(99). – С.65–73.
8. Юсова А.А., Липатова И.М. Реологические и пленкообразующие свойства смешанных растворов альгината и гиалуроната натрия. // Химические волокна. – 2014. – №3. – С. 3–6.
9. Galus S., Lenart A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. // Journal of Food Engineering. – 2013. – V. 115. – № 4. – P. 459–465.
10. Azeredo H. M. C., Waldron K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact. // Trends in Food Science & Technology. – 2016. – V. 52. – P. 109–122.
11. Kalim Deshmukh, Basheer Ahamed Newly developed biodegradable polymer nanocomposites of cellulose acetate and Al₂O₃ nanoparticles with enhanced dielectric performance for embedded passive applications. // Journal of Materials Science Materials in Electronics. – 2017. – V.28. – №1. – P. 973–986.
12. Figueiró S., Macêdo A.A., Melo M.R., Freitas A.L., Moreira R., de Oliveira R., Góes J., Sombra A.S. On the dielectric behaviour of collagen-algal sulfated polysaccharide blends: Effect of glutaraldehyde crosslinking. // Biophysical Chemistry. – 2006. – V.120. – №2. – P. 154–159.

Повышение качества пространственной структуры полимерных изделий при производстве в условиях воздействия внешних возмущающих факторов

Improving the quality of the spatial structure of polymeric products when produced under the influence of disturbing external factors

В.А. ТЕПЦОВ

V.A. TEPTSOV

ПХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва; МАИ, г. Москва

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Moscow Aviation Institute

vadim_teptsov@mail.ru

Предложен подход к решению задачи стабилизации сопла аппарата производства полимерных изделий, установленного на роботизированном манипуляторе. Предложен подход построения алгоритма стабилизации относительно заданной программы пространственной печати в виде решения задачи конструирования оптимальных регуляторов. Проведено моделирование процесса стабилизации при одновременном отклонении по координатам и скоростям. Осуществлён анализ влияния значений весовых матриц в выражении для критерия оптимальности на конечную точность стабилизации.

Ключевые слова: системы управления химико-технологическими процессами, система стабилизации, 3D-печать, оптимальное управление

An approach to solving the problem of stabilizing the nozzle of the apparatus for the production of polymer products mounted on a robotic manipulator is proposed. An approach to constructing a stabilization algorithm with respect to a given program of spatial printing in the form of a solution to the problem of designing optimal controllers is proposed. The simulation of the stabilization process with simultaneous deviation in coordinates and velocities is carried out. The influence of the weight matrix values in the expression for the optimality criterion on the final stabilization accuracy is analyzed.

Keywords: control systems of chemical and technological processes, stabilization system, 3D printing, optimal control

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-43-46

подавляющее большинство современных промышленных технологических линий по производству полимерных материалов обладают высоким уровнем автоматизации ввиду трудоёмкости, вредности процессов, либо повышенных требований к качеству изделий. Обязательным структурным элементом таких систем являются исполнительные механизмы – манипуляторы, осуществляющие сборку, обработку и перемещение изготавливаемых изделий по линии. Кроме того, в связи с миниатюризацией аппаратуры аддитивных технологий, роботизированные манипуляторы всё чаще используются в качестве подвижных платформ с установленными на них выводами печатающих головок для создания масштабных объёмных конструкций. Такая обширная интеграция в различные сферы инженерной деятельности [1] предъявляет новые требования к показателям и принципам систем управления процессом 3D-печати. В частности, актуальной становится задача обеспечения стабильности печатающей головки в рабочей зоне печати, что напрямую влияет на качество объёмной конструкции конечного изделия.

В настоящей статье решается задача нахождения алгоритма стабилизации печатающей головки, установленной на роботизированном манипуляторе, около некоторой заданной программы пространственных перемещений (траектории) для изготовления изделия.

В качестве объекта управления выбран механический манипулятор, работающий в цилиндрической системе координат (рис. 1).

Такой выбор определяет, с одной стороны, более объёмную рабочую зону (рис. 2) при сравнительно малой площади основания [2], а с другой стороны – надёжность конструкции и простоту алгоритмов управления по сравнению, например, с многозвенными манипуляторами с угловой системой координат [3].

Положение конца манипулятора в цилиндрической системе координат описывается двумя линейными координатами и одной угловой (см. рис. 1). Будем считать, что положение головки в рабочей зоне описывается вектором состояния (1):

$$X = \begin{bmatrix} \phi \\ \dot{\phi} \\ \dot{r} \\ \phi \\ r \\ \dot{z} \\ z \\ \dot{r} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

а траектория задана в виде временной программы положений и скоростей $X(t)$.

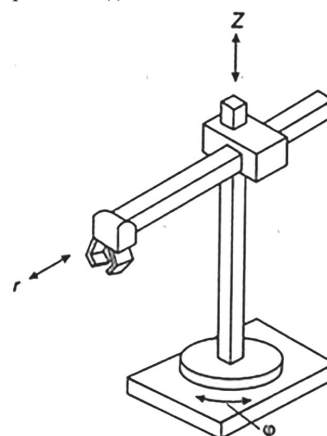


Рис. 1. Манипулятор с цилиндрической системой координат.

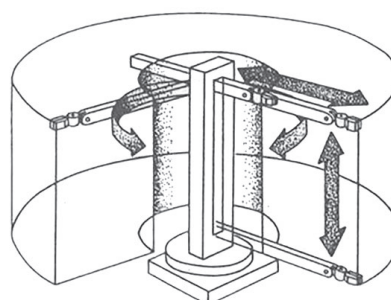


Рис. 2. Рабочая зона манипулятора с цилиндрической системой координат.

Введём обозначения для обобщённых координат

$$q = \begin{bmatrix} \varphi \\ z \\ r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} \quad k = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{bmatrix} = \dot{q} = \begin{bmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Динамика рассматриваемого манипулятора в рабочей зоне описывается матричным уравнением (3) [3].

$$\begin{bmatrix} a_\varphi & 0 & 0 \\ 0 & a_z & 0 \\ 0 & 0 & a_r \end{bmatrix} \ddot{q} + \begin{bmatrix} b_\varphi \\ 0 \\ b_r \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ c_z \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_\varphi \\ F_z \\ F_r \end{bmatrix} \quad (3)$$

Здесь:

$$\begin{aligned} a_\varphi &= J_\varphi + J'_\varphi + (m_r + m)r^2 - m_r l r + m_r \frac{l^2}{2} \\ a_z &= m_z + m_r + m \\ a_r &= m_r + m \\ b_\varphi &= 2 \left[(m_r + m)r + m_r \frac{l}{2} \right] \dot{r} \dot{\varphi} \\ b_r &= 2 \left[m_r \frac{l}{2} - (m_r + m)r \right] \dot{\varphi}^2 \\ c_z &= (m_z + m_r + m)g \end{aligned} \quad (4)$$

m_r – масса горизонтальной стрелы, движущейся по координате r ;
 m_z – масса вертикальной колонны, движущейся по координате z ;
 m – масса рабочего органа с полезным грузом;

l – длина стрелы манипулятора;

J_φ – момент инерции массы колонны m_z , приведённой к оси $\vec{\varphi}$;

J'_φ – момент инерции частей колонны, участвующих только в угловом движении, приведённый к оси φ

M_φ – управляющий момент, действующий по координате $\vec{\varphi}$;

F_z, F_r – усилия, прикладываемые управляющими двигателями соответственно по координатам z и r .

С учётом (2) уравнение (3) можно свести к системе (5):

$$\begin{cases} \dot{k}_1 = \frac{M_\varphi - b_\varphi}{a_\varphi} \\ \dot{k}_2 = \frac{F_z - c_z}{a_z} \\ \dot{k}_3 = \frac{F_r - b_r}{a_r} \\ q_1 = k_1 \\ q_2 = k_2 \\ q_3 = k_3 \end{cases} \quad (5)$$

А с учётом коэффициентов (4):

$$\begin{cases} \dot{k}_1 = \frac{M_\varphi - 2 \left[(m_r + m)q_3 + m_r \frac{l}{2} \right] k_3 k_1}{J_\varphi + J'_\varphi + (m_r + m)q_3^2 - m_r l q_3 + m_r \frac{l^2}{2}} \\ \dot{k}_2 = \frac{F_z - (m_z + m_r + m)g}{m_z + m_r + m} \\ \dot{k}_3 = \frac{F_r - 2 \left[m_r \frac{l}{2} - (m_r + m)q_3 \right] k_1^2}{m_r + m} \\ q_1 = k_1 \\ q_2 = k_2 \\ q_3 = k_3 \end{cases} \quad (6)$$

Непосредственный анализ системы (6) затруднителен ввиду нелинейности первых трёх уравнений относительно компонент вектора q . Однако, принимая гипотезу о малости реализующихся при эксплуатации отклонений печатающей головки на манипуляторе от заданной траектории в рабочей зоне, можно провести линеаризацию относительно текущего программного состояния.

При линеаризации будем принимать:

$$q_0 + \Delta q = \begin{bmatrix} q_0 + \Delta\varphi \\ z_0 + \Delta z \\ r_0 + \Delta r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_{10} + \Delta q_1 \\ q_{20} + \Delta q_2 \\ q_{30} + \Delta q_3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Здесь q_0 – вектор требуемого положения конца манипулятора в соответствии с программой печати; Δq – вектор реализовавшихся пространственных отклонений от программного положения.

При линеаризации примем равными нулю все члены выше первого порядка малости, а именно произведения вида $\Delta \cdot \Delta$.

С учётом сказанного система уравнений (6) примет вид:

$$\begin{cases} \Delta \dot{k}_1 = \frac{M_\varphi}{J_\varphi + J'_\varphi + m_r \frac{l^2}{2} + (m_r + m)q_{30}^2 - m_r l q_{30}} + \frac{m_r l - 2(m_r + m)q_{30}}{[J_\varphi + J'_\varphi + m_r \frac{l^2}{2} + (m_r + m)q_{30}^2 - m_r l q_{30}]^2} \Delta q_3 \\ \Delta \dot{k}_2 = \frac{(F_z - (m_z + m_r + m)g)}{m_z + m_r + m} \\ \Delta \dot{k}_3 = \frac{F_r}{m_r + m} \\ \Delta q_1 = \Delta k_1 \\ \Delta q_2 = \Delta k_2 \\ \Delta q_3 = \Delta k_3 \end{cases} \quad (8)$$

Приведённые выше рассуждения позволяют представить исходные нелинейные уравнения манипулятора (3) в виде линейного матричного уравнения (9).

$$\Delta \dot{X} = A \Delta X + B U \quad (9)$$

Где:

$$\Delta X = \begin{bmatrix} \Delta k_1 \\ \Delta k_2 \\ \Delta k_3 \\ \Delta q_1 \\ \Delta q_2 \\ \Delta q_3 \end{bmatrix} \quad \text{– вектор отклонений от программных значений,}$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{m_r l - 2(m_r + m)q_{30}}{[J_\varphi + J'_\varphi + m_r \frac{l^2}{2} + (m_r + m)q_{30}^2 - m_r l q_{30}]^2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$B = \begin{pmatrix} \frac{1}{J_\varphi + J'_\varphi + m_r \frac{l^2}{2} + (m_r + m)q_{30}^2 - m_r l q_{30}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_z + m_r + m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_r + m} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$U = \begin{pmatrix} M_\varphi \\ F_z \\ F_r \end{pmatrix} \quad \text{– вектор управляющих воздействий.}$$

В процессе стабилизации будем требовать, чтобы вектор управления U доставлял минимум интегро-терминальному критерию вида:

$$J = \int U^T W U dt + \Delta X(T)^T A \Delta X(T) \rightarrow \min \quad (10)$$

Здесь W, A – положительно определенные весовые матрицы, определяющие приоритетность слагаемых при управлении.

Критерий (10) представляет сумму общего управления, затраченного на стабилизацию, и отклонений положений печатающей головки после проведения стабилизирующих коррекций (терминальных состояний) от заданных положений (программных).

Задача управления системой, описываемой уравнением вида (9), с доставлением минимумом критерию (10) изучается теорией оптимизации и получила название задачи аналитического конструирования оптимальных регуляторов. Её решение основывается на использовании достаточных условий оптимальности [4] и составлении уравнения Беллмана для линеаризованного уравнения (9) в виде:

$$-\frac{\delta R(\Delta X, t)}{\delta t} = \min \left[U^T W U + \frac{\delta R(\Delta X, t)}{\delta \Delta X} (A \Delta X + B U) \right] \quad (11)$$

Здесь $R(\Delta X, t)$ – функция будущих потерь, несущая смысл минимального значения критерия (10), которое может быть достигнуто при оптимальном управлении системой (9) из текущего положения.

Граничное условие для функции будущих потерь в момент времени $t = T$:

$$R(\Delta X, T) = \Delta X(T)^T A \Delta X(T) \quad (12)$$

Стоит отметить, что момент окончания стабилизации T заранее неизвестен и задаётся пользователем при настройке системы управления.

После проведения операции минимизации можно получить оптимальное управление как зависимость от функции будущих потерь:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta U} \left[U^T W U + \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{\delta \Delta X} (A \Delta X + B U) \right] &= 0 \\ 2 W U + B^T \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{\delta \Delta X} &= 0 \\ U &= -\frac{1}{2} W^{-1} B^T \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{\delta \Delta X} \end{aligned} \quad (13)$$

С учётом (13) уравнение Беллмана (11) примет вид:

$$-\frac{\delta R(\Delta X, t)}{\delta t} = \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{\delta \Delta X} A \Delta X - \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{4 \delta \Delta X} B W^{-1} B^T \frac{\delta R(\Delta X, t)^T}{\delta \Delta X} \quad (14)$$

Решение уравнения (14) удобно искать в форме (15), где $K(t)$ – симметричная матрица, элементы которой зависят от времени, в то время как вектор ΔX принимается фиксированным в определенный момент времени.

$$\begin{aligned} R(X, t) &= \Delta X^T K(t) \Delta X \\ K(T) &= A \end{aligned} \quad (15)$$

Уравнение (14) с учётом (15):

$$-\Delta X^T \dot{K} \Delta X = 2 \Delta X^T K A \Delta X - \Delta X^T K B W^{-1} B^T K \Delta X \quad (16)$$

$$2 \Delta X^T K A \Delta X = \dot{X}^T K A \Delta X + \Delta X^T A^T K \Delta X \quad (17)$$

После подстановки матричного соотношения (17) в уравнение Беллмана (16) следует, что матрица A должна удовлетворять дифференциальному уравнению типа Риккати:

$$-\dot{K} = K A + A^T K - K B W^{-1} B^T K \quad (18)$$

Решение этого уравнения находится путём интегрирования при $t = T..0$ для нахождения $K(0)$. Затем производится совместное интегрирование в прямом времени ($t = 0..T$) уравнений (18) и (19) с учётом начальных значений отклонений $\Delta X(0)$.

$$\dot{\Delta X}(t) = (A - B L(t)) \Delta X(t) \quad (19)$$

Попутно на каждом шаге определяется матрица коэффициентов обратной связи (20) и интересующий вектор оптимального управления (21)

$$L(t) = W^{-1} B^T K(t) \quad (20)$$

$$U(t) = -L(t) \Delta X(t) \quad (21)$$

Ниже приведены результаты моделирования процесса стабилизации по предложенному алгоритму со следующими конструктивными характеристиками манипулятора:

$m_r = 10$ кг, $m_z = 10$ кг,
 $r_z = 1$ см – радиус вертикальной колонны,
 $m = 3$ кг, $l = 0,7$ м,
 $J_\phi = 1/2 m_z r_z^2 = 0,002$ кг·м²,
 $J_\phi' = 1/12 (m + m_z) l^2 = 0,53$ кг·м².

Длительность стабилизации принималась равной $T = 5$ с; вектор начальных отклонений:

$$\Delta X(0) = \begin{bmatrix} 1^\circ/\text{с} \\ 3 \text{ см/с} \\ 1 \text{ см/с} \\ 3^\circ \\ 5 \text{ см} \\ 3 \text{ см} \end{bmatrix}$$

Горизонтальная стрела манипулятора в начале процесса управления выдвинута на $r_0 = 10$ см.

При весовых матрицах, равных $W = I[3 \times 3]$, $A = I[6 \times 6]$, где I – единичная матрица, переходные процессы и оптимальное управление имеют вид, показанный на рисунках 3–8.

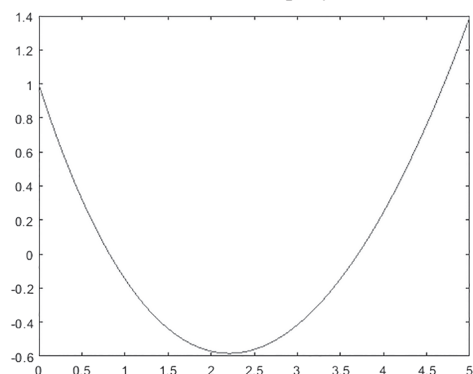


Рис. 3. Динамика изменения $\Delta\phi$ в процессе стабилизации.

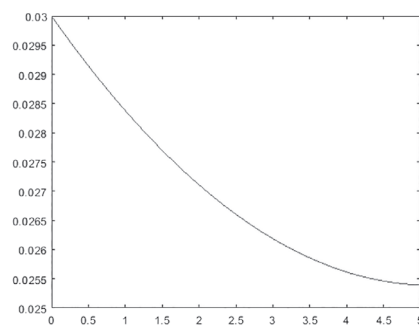


Рис. 4. Динамика изменения Δz в процессе стабилизации.

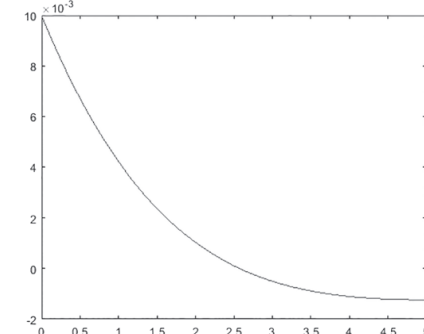


Рис. 5. Динамика изменения Δr в процессе стабилизации.

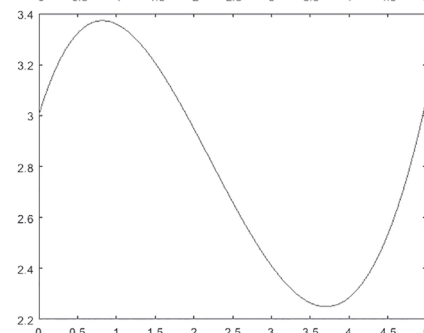


Рис. 6. Динамика изменения $\Delta\phi$ в процессе стабилизации.

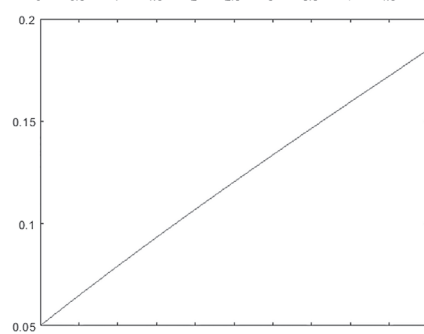


Рис. 7. Динамика изменения Δz в процессе стабилизации.

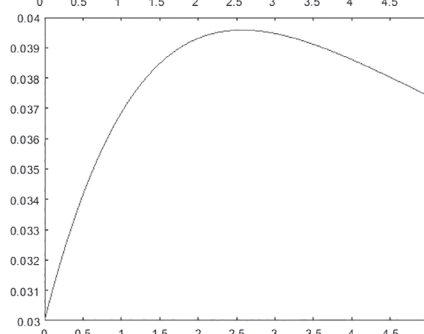


Рис. 8. Динамика изменения Δr в процессе стабилизации.

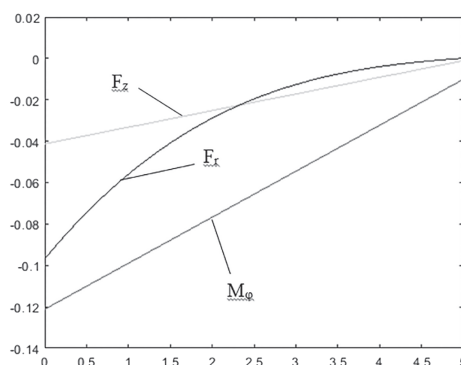


Рис. 9. Управляющие воздействия при стабилизации.

Анализ рисунков 3–8 показывает, что при заданных значениях весовых матриц $W = I[3 \times 3]$, $A = I[6 \times 6]$ реализовавшиеся согласно алгоритму управляющие воздействия (рис. 9) не обеспечивают достаточной точности стабилизации по всем переменным состояния.

Однако параметрической оптимизацией весовых матриц, в частности, увеличением веса матрицы точности управления A , можно улучшить терминальную точность стабилизации головки. На рисунках 10–15 представлены результаты процесса стабилизации при значениях весовых матриц $W = 0,1 \cdot I[3 \times 3]$, $A = 500 \cdot I[6 \times 6]$.

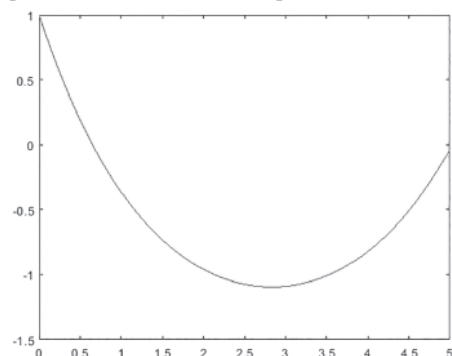


Рис. 10. Динамика изменения $\Delta\varphi$ в процессе стабилизации.

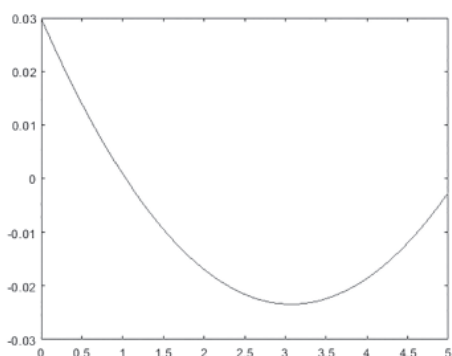


Рис. 11. Динамика изменения Δz в процессе стабилизации.

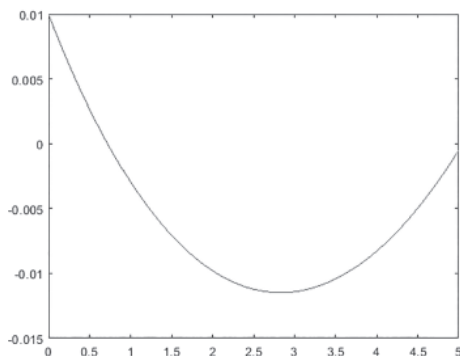


Рис. 12. Динамика изменения Δr в процессе стабилизации.

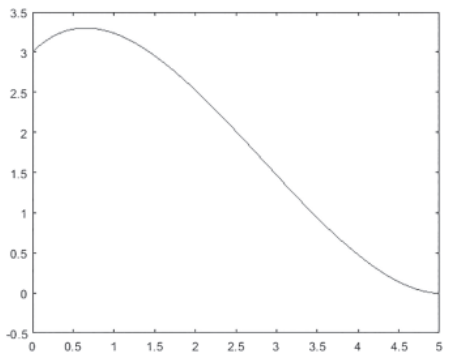


Рис. 13. Динамика изменения $\Delta\varphi$ в процессе стабилизации.

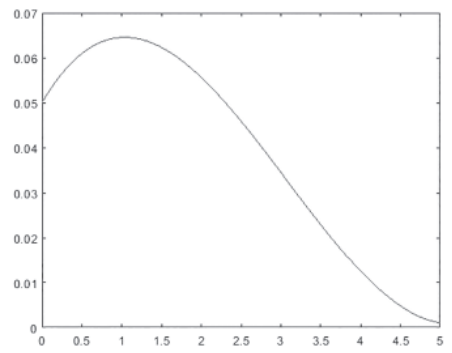


Рис. 14. Динамика изменения Δz в процессе стабилизации.

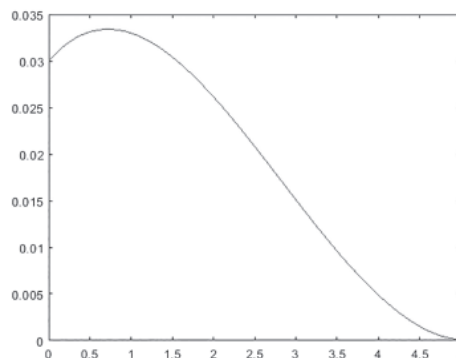


Рис. 15. Динамика изменения Δr в процессе стабилизации.

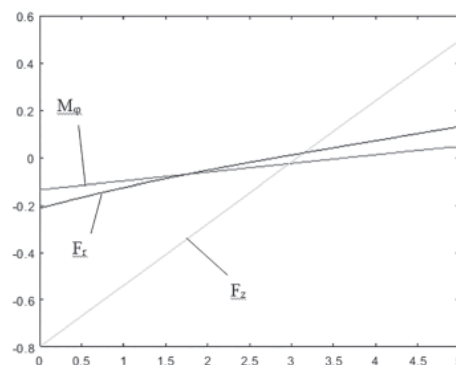


Рис. 16. Управляющие воздействия при стабилизации.

Анализ рисунков 10–15 позволяет заявить о повышенной точности по результатам стабилизации, график соответствующих управляющих воздействий представлен на рисунке 16.

Полученные результаты могут быть внедрены в алгоритм управления автоматизированными комплексами производства полимерных изделий в условиях воздействия внешних возмущений различной природы.

Литература

1. Стаценко А. 3D принтер будет печатать космические конструкции прямо на орбите. [Электронный ресурс]. 29.09.2013 // URL: www.habr.com/ru/post/195696/ (дата обращения 03.03.2019).
2. Банов М.Д., Казаков Ю.В., Козулини М.Г. Сварка и резка материалов: учеб. пособие для нач. проф. образования. – 9-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 400 с.
3. Юревич Е.И. Основы робототехники: учеб. пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: БХВ-Петербург, 2010. – 368 с.
4. Малышев В.В. Методы оптимизации в задачах системного анализа и управления: Учебное пособие. – М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2010. – 440 с.
5. Робин А., Пименов В. Автоматизированная система управления экструзионной линией. // Современные технологии автоматизации – 2004. – №4. – С.46–51.
6. Кузьев И.М., Сви́дeрский В.А., Петухов А.Д. / Моделирование экструзии и экструдеров при переработке полимеров (в двух частях): Киев: НТУУ «КПИ», Изд-во «Политехника», 2016. – 412 с.

Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона

Effect of polymer and functional additives on the properties of bitumen and asphalt-concrete

Н.П. КОТЕНКО, Ю.С. ЩЕРБА, А.С. ЕВФОРИЦКИЙ

N.P. KOTENKO, YU.S. SHCHERBA, A.S. EVFORITSKIY

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

yu.shcherba@yandex.ru

Исследована возможность модификации нефтяного дорожного битума марки БНД 70/100. Он относится к категории вязких битумов и применяется для дорожных работ в теплое время года, при среднесуточной температуре не ниже +5°C. Материал широко используется как для ремонтных работ, так и для прокладки новых дорог. В качестве полимерных материалов для полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) использовались сополимеры стирола с бутадиеном и этилена с винилацетатом. Определены их оптимальные концентрации для получения ПБВ с повышенной теплостойкостью и эластичностью. Функциональной добавкой к битумам являлись углеродные нанотрубки. Приведены физико-механические показатели модифицированных битумов и асфальтобетонных смесей на их основе. Показано, что введение в асфальтобетон даже малого количества нанотрубок приводит к повышенной сдвигоустойчивости и прочности при различных температурах от 0 до 50°C.

Ключевые слова: битум БНД 70/100, сополимеры бутадиен-стирола и этилен-винилацетата, полимернобитумное вяжущее, нанотрубки, асфальтобетон, сдвигоустойчивость, рабочий температурный интервал.

The possibility of modifying the oil road bitumen of the BND 70/100 grade is investigated; it belongs to the category of viscous bitumen and is used for road works in the warm season, with an average daily temperature not lower than +5°C. The material is widely used for repair work, and for laying new roads. Copolymers of styrene with butadiene and ethylene with vinyl acetate were used as polymeric materials for polymer-bitumen binders (PBV). Their optimal concentrations were determined for obtaining PBV with increased heat resistance and elasticity. Carbon nanotubes were used as a functional additive to bitumen. The physical and mechanical properties of modified bitumen and asphalt concrete mixtures based on them are given. It was shown that the introduction of even a small amount of nanotubes into asphalt concrete leads to an increased shear stability and strength at different temperatures from 0 to 50°C.

Keywords: BND 70/100 bitumen, copolymers of butadiene-styrene and ethylene-vinyl acetate, polymer bitumen binder, nanotubes, asphalt concrete, shear stability, operating temperature range.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-47-49

На состояние покрытия российских дорог, наряду с механическим воздействием транспортного потока, в значительной степени влияют значительные колебания температуры внешней среды, которые служат источником постоянных структурных изменений. В сложившихся условиях повышенного износа дорожных покрытий улучшить транспортно-эксплуатационное состояние существующей дорожной сети возможно при решении проблемы долговечности асфальтобетонного покрытия. Для верхних слоев покрытий необходим материал, обладающий высокой прочностью, сдвиго-, трещино- и водоустойчивостью, и в то же время большей эластичностью [1, 2].

Проблемы дорожного строительства, в частности, качество дорог, неразрывно связаны с вопросами обеспечения отрасли качественными материалами и, прежде всего, главным компонентом асфальтобетонного покрытия – стабильным битумным вяжущим, без которого трудно рассчитывать на серьезное улучшение дорожного строительства с достижением европейского уровня.

Данные исследования посвящены перспективному и актуальному решению проблемы повышения долговечности асфальтобетонных покрытий путём разработки составов качественных полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) и функционально модифицированных битумов для асфальтобетонных смесей.

Целью данных исследований является получение асфальтобетонных смесей с улучшенными структурно-механическими свойствами и температурной устойчивостью.

Структура асфальтобетона должна обеспечивать высокую сдвиго- и трещиностойкость в течение требуемого срока службы покрытия. Поэтому в настоящей работе поставленная цель достигается

путём составления асфальтобетонных смесей с использованием модифицированных вяжущих материалов, определяющих устойчивость материала к накоплению различного рода дефектов и деформаций.

Полимеры, применяемые для улучшения качества дорожных органических вяжущих, принято делить на 4 группы:

- каучукоподобные полимеры;
- термоэластопластичные полимеры;
- термореактивные пластмассы;
- термопластичные пластмассы.

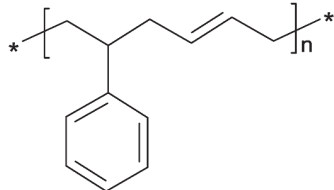
В настоящее время широкое распространение получили полимерно-битумные вяжущие с использованием таких термопластов как полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA), полиэтилен-терифталат, а также каучуки на основе полибутадиена, хлоропрена, этилен-пропилена СКЭПТ-Э-30, стирол-бутадиен-стирола (СБС), дивинилстирола и полиуретана [3–9].

Практически во всех литературных источниках описаны свойства ПБВ на основе наиболее распространенных нефтяных дорожных битумов БНД 60/90 и БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90). В данной работе основой для приготовления модифицированных битумов, отвечающих современным требованиям, был выбран битум марки БНД 70/100 (ГОСТ 33133-2014). Он относится к категории вязких битумов и применяется для дорожных работ в теплое время года, при среднесуточной температуре не ниже +5°C. Материал широко используется для ремонтных работ, а также для прокладки новых дорог.

В представленной экспериментальной работе рассмотрено влияние модификаторов на физико-механические свойства вяжущего,

а также свойства асфальтобетона на основе ПБВ с оптимальными концентрациями.

В качестве полимерных модификаторов применялись сополимеры стирола с бутадиеном и этилена с винилацетатом.



Сополимер бутадиена и стирола (СБС) – искусственный каучук, в нем твердые блоки стирола соединены «пружинками» бутадиена. В смеси с битумом они образуют высокоэластичную структуру. Введение в битум 2,5–6,0% (в зависимости от марки БНД) СБС в качестве полимерной добавки повышает температуру размягчения и морозостойкость битумов, придает органическому вяжущему высокую эластичность, что в итоге повышает теплостойкость и сдвигустойчивость асфальтобетона [4]. Использование порошкового полимера позволяет достаточно быстро приготовить однородное вяжущее даже в лабораторных условиях при смешении составляющих. Крупные гранулы полимера измельчаются на специализированном оборудовании, оснащённом коллоидными мельницами, до молекулярного уровня, для формирования полимерной структурированной сетки.

Комплексный термопласт на основе этиленвинилацетата (ЭВА). Этиленвинилацетат – это термопластичное вещество, получаемое в результате сополимеризации этилена и мономера винилацетата, его содержание определяет механические свойства сополимера. Сополимер ЭВА образует жесткую сеть в модифицированном битуме и противостоит деформации (образованию колеи). Термопласт довольно быстро растворяется в битуме при температуре 155–180°C, что облегчает процесс приготовления ПБВ для асфальтобетона и не требует покупки дорогостоящего и технологически сложного оборудования, как при использовании СБС [9].

В качестве функционального модификатора были использованы одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Это инновационный наномодификатор. На сегодняшний день применение нанотехнологичных композитов для повышения функциональных свойств строительных материалов и изделий – это новое перспективное направление в науке и наукоемком производстве. Добавки углеродных нанотрубок позволяют получить композиты, в которых изменяются механические свойства, получаются очень прочные композиционные материалы. Углеродные нанотрубки – очень легкий материал, но, с другой стороны, они обладают высокой удельной прочностью – в 25 раз выше, чем у высокопрочной стали. Поэтому для наномодифицирования достаточно сотых единиц концентрации

ОУНТ. Благодаря физическим силам Ван-дер-Ваальса нанотрубки равномерно распределяются в объеме вяжущего, что увеличивает их удельную поверхность, а уникальное сочетание механических и электронных свойств углеродных нанотрубок делает их лучшими в ряду углеродных волокон [10].

Приготовление битумного вяжущего производилось по следующей технологии: в предварительно обезвоженный и нагретый до 160–180°C битум, перемешивая со скоростью 100–150 об/мин, частично дозируем предварительно подготовленную навеску модификатора от заданной концентрации, далее через 1–2 мин начинаем перемешивание до получения однородной смеси и полного растворения модификатора со скоростью 500–800 об/мин. Время перемешивания составляет 40–60 мин, температура смеси в процессе производства ограничена интервалом 165–185°C. Приготовленные полимерно-битумные вяжущие остывали до комнатной температуры и испытывались на следующий день после приготовления.

Испытания ПБВ проводились по стандартным методикам. Основные физико-механические свойства дорожных вяжущих на основе битума марки БНД 70/100 указаны в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что добавление СБС в битум положительно влияет на его физико-механические свойства, с повышением концентрации значительно увеличивается рабочий температурный интервал, вяжущее становится эластичным и пластичным при положительной и отрицательной температурах, улучшается сцепление минерального материала с вяжущим. Однако, слишком высокая концентрация (более 4%) СБС нежелательна для ПБВ, потому что вяжущее становится сильно вязким, для его размягчения требуется довольно высокая температура, и такое ПБВ сложно использовать для приготовления асфальтобетонной смеси на заводе. Оптимальной концентрацией СБС для данной исследовательской работы является 3%.

Сополимер ЭВА в концентрации 3–4% расширяет температурный интервал битумного вяжущего. Пластичность модифицированного битума при положительной температуре становится лучше, чем у чистого битума, но при 0°C показатели пенетрации и растяжимости сильно ухудшаются. Модификатор ЭВА в концентрации более 4% не лучшим образом отражается на пластичности ПБВ, ухудшается показатель температуры хрупкости, но улучшается устойчивость к высокой температуре.

Наномодифицированный битум обладает хорошей адгезией и повышенной температурой размягчения, вяжущее пластично при положительной температуре. Концентрация ОУНТ 0,01–0,02% в битуме повышает устойчивость к температуре в 1,17 раза.

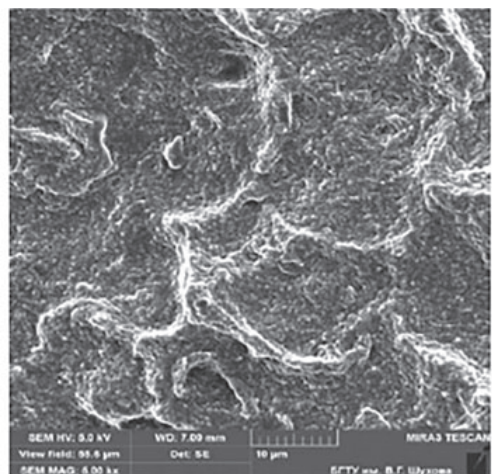
ПБВ с данными оптимальными концентрациями модификаторов использовались для приготовления асфальтобетонных смесей.

Верхний слой дорожных одежд должен обладать прочностью, износостойкостью и водонепроницаемостью. Этим условиям соответствуют мелкозернистые и песчаные смеси, содержащие

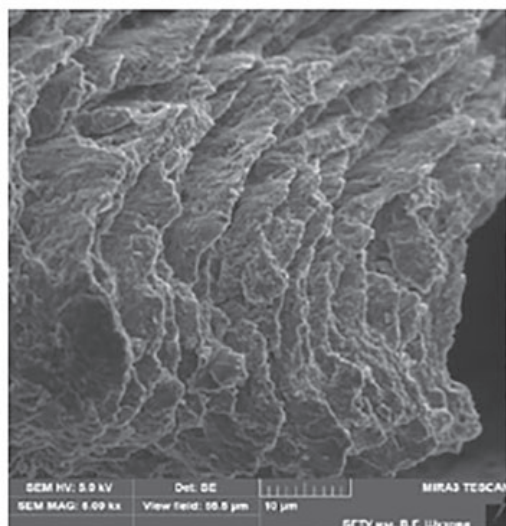
Таблица 1. Физико-механические показатели исходного и модифицированных битумов.

Количество добавки, % от массы битума	Температура размягчения по кольцу и шару, °C ГОСТ 11506-73	Температура хрупкости по Фраасу, °C ГОСТ 11507-78	Пенетрация при 25°C, 0,1 мм ГОСТ 11501-78	Пенетрация при 0°C, 0,1 мм ГОСТ 11501-78	Растяжимость при 25°C, см ГОСТ 11505-78	Растяжимость при 0°C, см ГОСТ 11505-78	Сцепление с мрамором или песком ГОСТ 11508-74
БНД 70/100							
0	48	-18	84	23	94,1	4,0	удовл.
ПБВ с СБС							
1	53	-20	72	24	95,8	5,7	удовл.
2	59	-20	73	26	84,6	6,9	хор.
3	68	-23	64	27	76,0	13,8	хор.
4	76	-26	53	25	69,9	22,6	хор.
8	107	-41	18	9	23	11	хор.
ПБВ с ЭВА							
3	52	-17	66	20	60,5	0,5	удовл.
4	58	-17	54	23	97,6	0,6	удовл.
10	74	-11	64	24	7	3	удовл.
Битум с ОУНТ							
0,01	55	-19	57	27	32	3	хор.
0,02	56	-19	59	28	21	1,6	хор.
0,1	60	-18	46	17	15	0,8	хор.

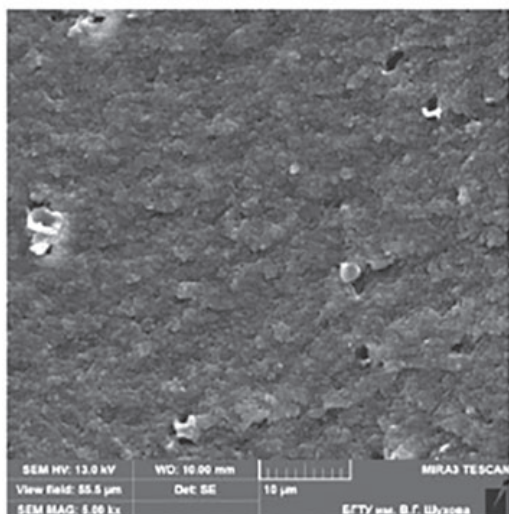
минеральный порошок [11]. Для отслеживания влияния полученных модифицированных битумов на свойства верхних покрытий дорожных одежд были произведены пробные замесы полимер-асфальтобетонных смесей с минимально-достаточной для видимого результата концентрацией модификатора. Смесь приготавливают смешением в нагретом состоянии щебня, природного дробленого песка, минерального порошка и дорожного вяжущего, взятых в соотношениях, определяемых требованиями ГОСТ 9128-2013.



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии структуры асфальтено-смолистых комплексов битумного вяжущего: а) наномодификатор $1 \times 10^{-5} \%$; б) наномодификатор $5 \times 10^{-5} \%$; в) без наномодификатора.

Выводы

1. Нанотрубки в качестве модификатора битума, как видно из табл. 1, в незначительной степени изменяют его свойства. 0,02% ОУНТ повышают температуру размягчения в 1,17 раза, незначительно снижают температуру хрупкости, увеличивает пластичность вяжущего при 0°C в 1,2 раза и улучшают свойства адгезии. Исследование влияния наномодифицированных битумных вяжущих на прочностные и деформативные показатели асфальтобетона показало, что нанотрубки выступают в роли сшивающего агента, и использование таких модифицированных вяжущих в составе асфальтобетонных смесей способствует повышению водостойкости асфальтобетона в 1,04 раза, сдвигоустойчивости в 2,86 раза, а также пределу прочности при температурах от 0 до 50°C . Возможность применения ОУНТ заключается в непосредственном их смешении с битумным вяжущим в цистерне при АБЗ перед приготовлением асфальтобетонной смеси (АБС).

2. Термопласт на основе ЭВА изменяет реологические свойства дорожных битумов, которые в составе АБС оказывают положительное влияние на такие показатели как водо-, трещиностойкость и сдвигоустойчивость. При изготовлении асфальтобетонных смесей, без предварительного приготовления модифицированного битума, данный модификатор возможно вносить непосредственно на горячий каменный материал в асфальтобетонный смеситель на АБЗ любого типа.

3. ПБВ на основе термоэластопласта типа стирол-бутадиен-стирол (СБС), в отличие от битума, наряду с коагуляционным каркасом из асфальтеновых комплексов содержит дополнительную эластичную структурную сетку из макромолекул блоксополимера типа СБС, которая и определяет отличие его свойств от свойств битума. При этом минимальное содержание полимера, при котором эта сетка образуется, составляет (2–2,5)% полимера по массе. Повышение содержания полимера повышает прочность сетки, а, следовательно, эластичность и теплостойкость вяжущего и за счет ориентационного эффекта – его гибкость и трещиностойкость при низких температурах. СБС является самым популярным модификатором битумов для различных областей его применения. На основе СБС возможно приготовить качественный полимерно-модифицированный битум (ПМБ), отвечающий требованиям СТО АВТОДОР 2.30-2016. Асфальт, приготовленный на таком ПМБ, обладает довольно высокой водо- и трещиностойкостью по сравнению с чистым БНД и ранее рассмотренным ПБВ. Также немаловажным фактором является то, что приготовление АБС на вяжущем с СБС экономически выгоднее вышеупомянутых ПБВ.

Литература

1. Хученройтер Ю., Вернер Т. Асфальт в дорожном строительстве. АБВ-пресс, 2013. 449 с.
2. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 1984. 230 с.
3. Корнейчук Н.С., Лескин А.И., Рахимова Н.А. Полимерно-битумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей // ИВД. 2017. №2 (45).
4. Князев Ю.В., Буданцев В.В., Фролов В.А., Меркулов С.А. Использование полимерных материалов для модификации дорожного вяжущего // Молодой ученый. – 2015. – №12. – С. 198–200.
5. Пат. 2002120569/04 Калгин Юрий Иванович, Кондратьев Александр Николаевич, Лаврухин Виталий Петрович, Юдин Виктор Петрович.
6. Пат. 2648097 RU Плешаков Николай Олегович (RU), Лысенко Алексей Георгиевич (RU).
7. Пат. 2573012 RU «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».
8. Пат.2158742 RU Раков К.В.; Суворова А.И.; Ковалева М.В.; Матушкин В.Г.; Сухинин Н.С.; Шеломенцев В.А.
9. Пат.2604217RU Штепа Сергей Вячеславович (RU).
10. Шеховцова С.Ю., Высоцкая М.А. Влияние углеродных нанотрубок на свойства ПБВ и асфальтобетона. Вестник МГСУ. 2015. № 11. С. 110–119.
11. Гохман Л. М. Битумы, Полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. Москва, 2008. 81 с.

Исследование физико-механических свойств лабораторных и промышленных образцов теплоизоляционных материалов, применяемых для производства предизолированных труб, фасонных изделий и скорлуп

Study of physical and mechanical properties of laboratory and industrial samples of heat insulating materials used for the production of pre-insulated pipes, fittings and polyurethane shells

Л.В. ЛУЧКИНА*, Г.Г. НИКИФОРОВА**, В.Г. ВАСИЛЬЕВ**, С.В. РОМАНОВ***

L.V. LUCHKINA*, G.G. NIKIFOROVA**, V.G. VASILIEV**, S.V. ROMANOV***

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский институт) (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Bauman Moscow State Technical University

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

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

*** ООО НПП «Энергосистемы»

NPP "Energy Systems"

luchkina.jobs@gmail.com

Получена пенополиуретановая теплоизоляция на основе экологически безопасной системы компонентов с применением новых вспенивающих агентов. Исследованы физико-механические свойства ППУ теплоизоляции, изучено влияние вспенивающих агентов на свойства изоляции и технологию производства ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп. Показано, что при применении воды и диметоксиметана ППУ теплоизоляция обладает достаточно хорошими физико-механическими свойствами и может использоваться в производстве ПИ-труб, скорлуп и фасонных изделий.

Ключевые слова: вспенивающий агент, пенополиуретановая изоляция, размер клетки, прочность при сжатии, плотность пены, водопоглощение, состав газа, прочность на сдвиг в осевом направлении, теплопроводность, ударостойкость, состояние до старения, Монреальский протокол, озоноразрушающая способность, «труба в трубе», полиуретановая скорлупа.

Polyurethane foam insulation based on environmentally friendly chemical components using novel foaming agents was obtained. Physical and mechanical properties of thermal insulation were investigated. The influence of foaming agents on insulation properties and production technology of preinsulated pipes, fittings and polyurethane shells was studied. It is shown that when using water and dimethoxymethane, polyurethane foam insulation has quite good physical and mechanical properties and can be used in the production of PI pipes, shells and fittings.

Keywords: blowing agent, polyurethane foam insulation, cell size, compressive strength, foam density, water absorption, composition of the gas, axial shear strength, thermal conductivity, impact resistance, unaged condition, Montreal protocol, ozone-depleting potential, «pipe in pipe», polyurethane shell

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-50-55

Растущие требования к свойствам пенополиуретановой (ППУ) теплоизоляции, применяемой для производства предизолированных труб (ПИ-труб), фасонных изделий и скорлуп, диктуют необходимость создания новых энергосберегающих, экологически безопасных систем компонентов и материалов на их основе. Системы компонентов, которые применялись в отрасли для создания качественной ППУ изоляции, за последние годы значительно изменились, и эти изменения были напрямую связаны с подписанием поправок к Монреальскому протоколу [1].

Ранее при производстве ПИ-труб и фасонных изделий вспенивающим агентом, как правило, выступал гидрохлорфторуглерод (ГХФУ) – фреон R 141b (дихлорфторэтан). В 2015 г. в Российской Федерации было прекращено потребление 90% веществ, содержащих ГХФУ, к 2020 году запланирован вывод 99,5% таких веществ, а к 2030 г. – 100% сокращение ГХФУ, предусматривая при этом 0,5% ГХФУ только для обслуживания оборудования в период 2020–2030 гг.

Исходя из вышеизложенного, специалистам в области производства ППУ теплоизоляции важно было понять и определить, какие продукты смогут полноценно заменить фреон R 141b в сегменте жестких ППУ, применяемых для теплоизоляции ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп.

Цель настоящей работы – получение экологически безопасных систем компонентов с применением новых вспенивающих агентов и ППУ теплоизоляционных материалов на их основе реакциями миграционной полимеризации и частичной поликонденсации [2], а также исследование физико-механических характеристик полученных вспененных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве полиольного компонента «А» для производства ППУ теплоизоляции применяли смесь простых полиэфирполиолов, мономерных и адгезионных добавок, катализаторов и сокатализаторов, стабилизаторов и различных химических и физических вспенивающих агентов, не содержащих ГХФУ [3, 4]. В частности, использовали физические вспениватели – смесь фторсодержащих гидрофторуглеродов (ГФУ) – реагентов 1,1,1,3,3-пентафторобутана и 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана при соотношении 93:7 и 87:13 (Solkane 365/227), диметоксиметан (метилаль) и циклопентан и химический вспениватель – воду.

В качестве компонента «Б» использовали полимерный 4,4-дифенилметандиизоцианат различных торговых марок: Lupranat M 20 S, Voratec SD100 isocyanate, Voranate M 229, Desmodur 44V20L, Wannate PM 200, Millionate MR200, Ongronat 2100, Suprasec 5005 производства фирм Huntsman, Bayer (Covestro), Yantai

Wanhua Polyurethanes Co., Ltd, DOW Chemical Company, Wanhua-BorsodChem, Tosoh Corporation. Данные полиизоцианаты представляют собой химические соединения с модифицированной реакционной способностью на основе дифенилметан-диизоцианата (МДИ) с содержанием некоторых изоцианатов с высокой функциональностью 2,6–2,7, они являются аналогами и лишь незначительно отличаются друг от друга содержанием NCO-групп (%) и цветностью.

Работу проводили в два этапа. Первоначально были получены и исследованы физико-химические свойства лабораторных образцов пены, оценены технологические свойства применяемых вспенивающих агентов [4]; затем были испытаны в производственных условиях базовые композиции с содержанием различных вспенивающих агентов.

Композиции для получения жестких пенополиуретанов (композиции для ПИ-трубы, фасонных изделий или скорлупы) готовили из двух компонентов – «А» и «Б», предварительно приготовив первый из смеси всех необходимых составляющих (в лабораторных условиях с использованием высокоскоростной мешалки, а в промышленных условиях с использованием специального оборудования). Далее компоненты «А» и «Б» смешивали непосредственно перед использованием (в лабораторных условиях в стакане с применением высокоскоростной мешалки в течение 10 секунд при скорости мешалки 2500–3000 об/мин, в промышленных условиях с помощью машин высокого или низкого давления, время смешивания зависело от конструкции оборудования) в соотношении «А»:«Б» = 1:1,2–1,80. Соотношение компонентов определяется областью применения и рассчитывается исходя из состава гидроксилсодержащих соединений, входящих в состав компонента «А». Полученные композиции заливались в специально сконструированную форму при расчетной плотности не ниже 75 кг/м³ для ПИ-трубы и фасонного изделия (в лабораторных условиях) и от 70 до 85 кг/м³ (в промышленных условиях) и не ниже 60 кг/м³ – для скорлупы (в лабораторных и промышленных условиях). Расчетная плотность зависит от диаметра заливаемых изделий и подбирается экспериментально для каждой системы компонентов, применяемой в производстве.

ППУ после заливки перед началом тестирования выдерживали не менее 24 часов при температуре не ниже 20°C, затем вырезали образцы нужных размеров для каждого вида испытаний, кондиционировали при комнатной температуре в течение часа и определяли плотность образцов (кг/м³), водопоглощение при кипячении (%), теплопроводность согласно нормативной документации (Вт/м·К) [5] и коэффициенты открытой и закрытой пористости. Сущность метода определения коэффициента открытой пористости путем насыщения образца жидкостью заключалась в определении объема пустотного пространства образца (по разности масс сухого и насыщенного жидкостью образца), его внешнего объема и вычислении коэффициента пористости [4]. Прочность на сжатие при 10% деформации в радиальном направлении (МПа) для лабораторных образцов определяли на универсальной испытательной машине LLOYD (LR5K) методом одноосного сжатия при постоянной скорости деформирования – 7,5·10⁻⁵ м/сек. Коэффициент теплопроводности лабораторных образцов измеряли с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4-250 согласно методике [6].

На втором этапе, после проведения анализа значений физико-механических характеристик лабораторных образцов теплоизоляционных материалов, полученных с применением различных вспенивающих агентов, некоторые из них были применены в базовых рецептурах компонента «А» при промышленных испытаниях. Затем был выбран оптимальный по всем показателям вспениватель, скорректированы базовые рецептуры и произведены промышленные образцы ПИ-труб (Ø 57/125, 60/125 и 108/180 мм). В конструкции «труба в трубе» использовали полиэтиленовую оболочку (ПЭ). Фрагменты полученных промышленных образцов были испытаны согласно ГОСТ 30732-2006 в ООО НПП «Энергосистемы» в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование» (Москва, РФ) и в соответствии с международным стандартом [7] в лаборатории IMA Dresden (Дрезден, Германия).

При заливке опытных партий ПИ-труб температура в цехе составляла (23±2)°C, температура стальной трубы и трубы-оболочки

в трех точках менялась от 24,4 до 26,1°C, что соответствовало условиям технологии заливки изделий [5, 7].

Под покровный слой труб Ø57, 60 и 108 мм были установлены три проводника-индикатора в положениях, соответствующих 3 и 9 ч. Продольный шов стальной трубы располагался в положении на 12 ч. Электрическое сопротивление между стальной трубой и соединенными проводниками-индикаторами составило 100 МОм. Длина испытываемых фрагментов образцов труб после резки составляла от 2,2 до 3 метров.

В ООО НПП «Энергосистемы» в Испытательной лаборатории «Трубопроводы и Энергооборудование» фрагменты труб были подвергнуты следующим испытаниям:

Фрагмент №1.1 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 23°C и выдержан в течение одних суток.

Фрагмент №1.2 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 192°C в течение 936 часов (39 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент № 2 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при 150°C с температурой нагревателей 170°C и выдержан в течение 1450 часов (60 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент №3 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 187°C в течение 1560 часов (65 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент №4 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 184°C в течение 2832 часов (118 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

ППУ теплоизоляция, вырезанная из промышленных образцов труб, согласно установленным методикам [5], была испытана на показатели плотности (кг/м³), прочности на сжатие пенополиуретана при 10% деформации в радиальном направлении (МПа), прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (23±2)°C и (150±2)°C (МПа), водопоглощения при кипячении (%), теплопроводности пенополиуретана при средней температуре образца 50°C; 20°C и 0°C (Вт/м·К), а также испытана термоустойчивость пены при 150°C в течение 330 часов [8].

Испытания фрагментов труб в лаборатории IMA Dresden проводились до и после старения для ППУ теплоизоляции. В лаборатории определялись: размер ячейки (мм), плотность пены (кг/м³), водопоглощение (%), прочность при сжатии (МПа), состав газа в ячейках теплоизоляционного материала (%), прочность на сдвиг в осевом направлении (МПа) при (23±2)°C и (140±2)°C, теплопроводность (Вт/м·К) и ударостойкость пены [7].

Для определения размера ячейки в радиальном направлении были взяты образцы пены с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 25 × 20 × 10 мм. Согласно спецификации испытания поверхности образца были загрунтованы, структура ячейки была определена сканирующей электронной микроскопией. Размер ячейки определялся количеством пересечений в диапазоне длины датчика. Для каждого испытуемого образца было проведено три параллельных измерения. Аналогичная процедура была проведена для образцов после старения. Образцы до испытаний выдерживались 150 дней при температуре 90°C.

Для определения прочности пены на сжатие в радиальном направлении и определения плотности пены были взяты образцы пены также с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 30 × 30 × 20 мм. Для каждого испытуемого образца было проведено по три параллельных измерения. Испытание проводилось в соответствии со стандартом ISO 844 и ISO 845 соответственно. Указанные испытания были проведены также для образцов после старения. Образцы до испытаний выдерживались 150 дней при температуре 90°C.

Для определения водопоглощения образцы были взяты с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 25 × 25 × 25 мм. Испытуемые образцы погружались в кипящую воду на 90 минут и впоследствии – на 60 минут в

воду с температурой $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Далее расчёты проводились согласно методике [7].

Определение состава газа в ППУ теплоизоляции проводилось в компании BASF (Лаборатория BASF, г. Шварцхайде) по согласованию с лабораторией IMA Dresden до старения и после старения. После старения – предварительно выдержав образцы при 150 дней при температуре 90°C .

Определение прочности на осевой сдвиг проводилось по трём изделиям в каждом испытательном состоянии. Температура 140°C для испытуемой трубы была отрегулирована электрической системой отопления и поддерживалась в течение 30 минут до испытания на сдвиг. Условия проведения испытаний соответствовали следующим параметрам: условия испытания для $23^\circ\text{C} - (23 \pm 2)^\circ\text{C}$, условие испытания для $140^\circ\text{C} - (140 \pm 2)^\circ\text{C}$, скорость испытания – 5 мм/мин. Образцы труб были подвергнуты старению – выдержаны при температуре 170°C в течение 1450 ч. и подвергнуты испытаниям для определения прочности на осевой сдвиг в состаренном состоянии.

Определение теплопроводности на предварительно изолированных трубах $\varnothing 60/125$ и $57/125$ мм до и после старения было выполнено в соответствии с EN 253:2015 и ISO 8497. Испытания после старения были проведены после выдержки образцов при 90°C в течение 150 дней.

Ударопрочность трубы испытывалась на одном образце в соответствии с ISO 3127 в 6 эквидистантных линиях. Масса падающего груза 3,0 кг, диаметр груза – 25 мм, высота падения 2000 мм.

Результаты и их обсуждение

При работе с различными вспенивающими агентами при получении лабораторных образцов базовых рецептур было отмечено затруднённое растекание композиции, содержащей Solkane 365/227 по подложке, а также рост композиции в форме при температуре $20\text{--}22^\circ\text{C}$, что требовало дополнительного подогрева формы и подложки при формировании теплоизоляционного материала. Экспериментально было установлено, что данный факт приводит к дополнительным эксплуатационным затратам при применении Solkane 365/227 в осенне-зимний период при заливке ПИ-труб и фасонных изделий на производственных площадках и особенно при отсутствии требуемого температурного режима производства ППУ теплоизоляции.

Также было установлено, что физико-механические показатели пены, полученной на основе данного вида физического вспенивателя, соответствуют нормативной документации [5], пена имеет мелкоячеистую структуру без раковин и пустот, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет $0,026 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$.

При использовании диметоксиметана в качестве вспенивающего агента при производстве образцов скорлупной изоляции была установлена его максимальная концентрация в смеси с полиолами, входящими в состав компонента «А», – составила 7 в.ч. При указанной концентрации вспенивателя смесь является негорючей и не представляет опасности для дальнейшей работы в производственных условиях. При применении диметоксиметана отмечено значительное снижение вязкости полиольного компонента, и как следствие – рост текучести, что играет важную роль в производ-

стве скорлуп в процессе полного заполнения формы или же межтрубного пространства при производстве ПИ-труб и фасонных изделий. Пена, полученная на основе диметоксиметана, имеет мелкоячеистую структуру без раковин и пустот, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет $0,028 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$.

Для увеличения адгезионных свойств пены, полученной на основе химического вспенивателя воды, была подобрана оптимальная концентрация промотора адгезии в количестве 4 в.ч., что позволило значительно повысить показатель адгезии на границе раздела металл/ППУ и ПЭ/ППУ при соблюдении технологии заливки композиции, а именно температуры, соотношения компонентов «А»: «Б», подогрева конструкции «труба в трубе» и времени выдержки под фланцами согласно нормативной документации [5].

Увеличения числа закрытых пор удалось достигнуть с использованием мономерной добавки – глицерина, которая позволила при переходе на воду в качестве вспенивающего агента увеличить этот показатель на 4–5%, что, в свою очередь, приводит к незначительному, но снижению показателя теплопроводности пены при химическом вспенивании. Лабораторные образцы пены, полученные на основе химического вспенивателя, имеют мелкоячеистую структуру, не содержат раковины и пустоты, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет $0,028 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$ для трубной рецептуры и $0,029 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$ для рецептур фитингов.

Применение циклопентана в качестве вспенивающего агента в лабораторных условиях показало наилучшие значения физико-механических показателей пены. Был исследован коэффициент теплопроводности пен при температурах: 10, 25 и 50°C , который и составил соответственно при средней плотности пены 62 кг/м^3 : 0,022, 0,023 и $0,024 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$. В срезе пена имеет мелкоячеистую структуру с небольшим включением более крупных структур без видимых повреждений и пустот.

Физико-механические показатели лабораторных образцов теплоизоляционных материалов, полученных на основе различных вспенивающих агентов, представлены в таблице 1.

Допустимые погрешности определения коэффициента открытой пористости методом жидкостенасыщения составляют: $5\% < K_0 < 15\%$ – от 2 до 5 %, $K_0 < 5\%$ – до 10%.

На основании полученных данных физико-химического анализа лабораторных образцов, данных экспериментальных заливок в условиях производства и литературных данных [1, 9–11] были сделаны выводы об использовании того или иного агента в промышленных масштабах с учетом производственных площадок и возможностей производителей ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп.

Заменить фреон R 141b возможно циклопентаном, который имеет незначительный потенциал глобального потепления (ПГП), а ППУ, полученный на его основе, обладает хорошими термоизоляционными и механическими характеристиками. Однако ввиду горючести материала необходима полная реконструкция и переоснащение цехов с установкой нового оборудования, выполненного в пожаробезопасном исполнении, что приведет в итоге к высоким суммарным капитальным затратам, которые невозможны в настоящее время для предприятий малого и среднего бизнеса.

Таблица 1. Физико-механические показатели лабораторных образцов теплоизоляционных материалов.

Область применения ППУ	Вспениватель	Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции				
		Плотность образца, g	Предел прочности, $\sigma_{сж.}$, МПа	Число закрытых пор, %*	Водопоглощение, W , % по объему.	Теплопроводность, 50°C λ , Вт/м·K
		Средние значения физико-механических показателей пенополиуретановой изоляции				
Труба	Циклопентан	67	0,37	92	2,1	0,024
Труба	Solkane 365/227	73	0,36	89	2,9	0,026
Скорлупа	Диметоксиметан	56	0,32	93	2,0	0,028
Труба	Вода	72	0,42	90	3,7	0,028
Фитинги	Вода	71	0,45	89	3,7	0,029

* Обработку результатов для закрытой пористости проводили следующим образом. Объем открытых пор определяли по объему поглощенной воды по формуле (1):

$$V_0 = (M_2 - M_1) / \rho_{\text{воды}} \quad (1)$$

Объемное содержание открытых пор по формуле (2):

$$K_0 = V_0 / V_1, \text{ где: } V_1 - \text{объем образцов, } M_1 - \text{масса исходного образца, } M_2 - \text{масса насыщенного жидкостью образца в воздухе.} \quad (2)$$

Объем закрытых пор определяли по формуле (3):

$$V_3 = V_1 - V_0 - V_{\text{п}}, \text{ где: } V_{\text{п}} - \text{объем полимера} \quad (3)$$

$$V_{\text{п}} = M_1 / \rho_{\text{п}} \quad (4)$$

Объемное содержание закрытых пор рассчитывали по формуле (5):

$$K_{\text{п}} = V_3 / V_1 \quad (5)$$

Вспенивающий агент на основе ГФУ фреона ГФУ-365 и ГФУ-227 – Solkane 365/227 в соотношении 93:7 является негорючим вспенивателем, ППУ на его основе показывает хорошие термоизоляционные и механические характеристики, но его применение приводит к увеличению эксплуатационных затрат, агент имеет высокий ПГП – 558 – и является следующим претендентом на вывод его из обращения в производстве ППУ для теплоизоляции, согласно подписанной 15 октября 2016 года в Руанде поправки Кигали о контроле парниковых газов. ГФУ, в частности Solkane 365/227, внесен в список поправок к протоколу как мощный парниковый газ.

Применение диметоксиметана в качестве вспенивателя приводит к увеличению текучести композиции за счет снижения вязкости компонента «А», пена имеет значение показателя коэффициента теплопроводности на уровне значений показателей с применением ГФУ, озоноразрушающая способность (ОРС) равна нулю, кроме того, применение диметоксиметана не требует реконструкции заливочного оборудования. Также диметоксиметан (метилал) характеризуется наивысшим, официально установленным в большинстве стран, пределом воздействия на рабочем месте (ч/млн) [12].

Было установлено, что применение воды в качестве химического вспенивателя приводит к увеличению показателя коэффициента теплопроводности (до 0,028 Вт/м×К на рецептурах для производства ПИ-труб и до 0,029–0,030 Вт/м×К на рецептурах для фитингов), но его значение находится в пределах значений, обозначенных нормативной документацией [5, 7]. Вспениватель CO₂ (углекислый газ), образующийся в результате взаимодействия воды и полиизоцианата, имеет низкий ПГП (равный единице) и является негорючим. При использовании воды нет высоких эксплуатационных затрат и капитальных вложений. Заливочное оборудование не требует перенастройки, производственный цех – реорганизации. Рецептное решение использования ряда простых полиэфиров, мономерных и адгезионных добавок при водном вспенивании позволяет также снизить вязкость компонента «А», практически приблизив ее к вязкости компонента «Б», тем самым увеличить текучесть системы и получить равномерное распределение пены по всей длине межтрубного пространства.

Учитывая совокупность всех полученных данных и выводов по применяемым вспенивателям, было принято решение об испытаниях промышленных образцов с использованием воды в качестве химического вспенивателя для ПИ-труб и фасонных изделий и диметоксиметана для получения скорлуп. Данные технологических проб систем компонентов, применяемых для получения ППУ теплоизоляции ПИ-труб, фитингов и скорлуп, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры технологической пробы для получения ППУ теплоизоляции экспериментальных образцов.

Тип изоляции	Параметры технологической пробы		
	ПИ-труба	фитинги	скорлупа
Тип вспенивателя	вода	вода	диметоксиметан
Температура компонентов, °С	20–25	20–25	22–25
Время старта, с	45–55	25–30	14–17
Время гелеобразования, с	180–190	150–170	55–60
Время подъема пены, с	240–260	190–210	95–100
Плотность свободного вспенивания, кг/м ³	35–45	45–55	30–40

В результате проведенных испытаний фрагментов экспериментальных труб при различных температурах, полученных с применением химического вспенивателя была рассчитана прочность на сдвиг в тангенциальном направлении ($\tau_{\text{тан.}}$) по формуле (6):

$$\tau_{\text{тан.}} = \frac{2F_{\text{тан.}}}{\pi d^2 L}, \quad (6)$$

Таблица 3. Прочность ППУ теплоизоляции на сдвиг в тангенциальном направлении.

Прочность на сдвиг в тангенциальном направлении, МПа					
Температура, °С	Фрагмент 1.1	Фрагмент 2	Фрагмент 1.2	Фрагмент 3	Фрагмент 4
	23±2	150±2	192±2	187±2	184±2
Время выдержки изделия при указанных температурах, ч.	24	1450	936	1560	2832
Данные анализа ППУ теплоизоляции	0,437	0,355	0,218	0,254	0,264
Данные по НД ГОСТ 30732-2006	0,2	0,13	0,08	0,08	0,013

где: $F_{\text{тан.}}$ – тангенциальная нагрузка, Н; L – длина образца, мм; d – наружный диаметр трубы, мм; l – длина рычага, мм.

Значения влияния прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в тангенциальном направлении при разных температурах представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, средняя величина прочности на сдвиг для фрагмента 1.1 при температуре нагревателей 23°С составила 0,437 МПа при норме не менее 0,200 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ [5].

Для фрагмента 2, выдержанного при 150°С (с температурой нагревателей 170°С) в течение 1450 часов (60 суток), а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, эта величина составила 0,355 МПа при норме не менее 0,13 МПа, что также соответствует требованиям нормативной документации.

Для фрагмента №1.2, выдержанного в течение 936 часов (39 суток) при температуре нагревателей 192°С, а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, средняя величина прочности составила 0,218 МПа при норме не менее 0,080 МПа.

Результат испытания тепловой ППУ изоляции фрагмента №3, испытанного для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателя 187°С и выдержанного в течение 1560 часов (65 суток), а затем – при температуре 150°С в течение суток, средняя величина прочности составила 0,254 МПа при норме не менее 0,080 МПа.

Средняя величина прочности для фрагмента №4 при температуре нагревателей 184°С, выдержанного в течение 2832 часов (118 суток), а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, составила 0,264 МПа при норме не менее 0,130 МПа, что также соответствует требованиям ГОСТ [5].

Теплопроводность тепловой изоляции при средней температуре фрагмента 50°С определялась по «методу трубы» и рассчитывалась по формуле (7)

$$\lambda = (Q \cdot D / d) / 2 \cdot \pi \cdot L_p (T_n - T_p) \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (7)$$

где: D – диаметр тепловой изоляции; d – наружный диаметр металлического фрагмента трубы; T_n – температура нагревателя; T_p – температура на поверхности изоляции.

Мощность нагревателя составила:

$$W = I \cdot U = 34,365 \text{ Вт}, \quad (8)$$

где: I – ток нагревателя, U – напряжение нагревателя.

Плотность теплового потока на участке измерения составила:

$$Q = W / 3 = 11,455 \text{ Вт} \quad (9)$$

Максимальная относительная погрешность в определении коэффициента теплопроводности по методу трубы определялась из уравнения (10):

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta l}{L_p} + \frac{2 \Delta t}{T_n - T_p} + \frac{d \cdot \Delta D + D \cdot \Delta d}{d \cdot D \cdot \ln \frac{D}{d}}, \quad (10)$$

где ΔI , ΔU , Δl , Δt , ΔD , Δd – абсолютные погрешности измерения отдельных величин, входящих в расчетную формулу.

Абсолютная погрешность прибора определялась по формуле (11):

$$\Delta X = \frac{k \cdot X_{\text{пр}} \cdot X / \text{Дел.}}{100}, \quad (11)$$

где: k – класс прибора; $X_{\text{пр.}}$ – максимальное значение шкалы прибора.

Установлено, что результат испытания тепловой ППУ теплоизоляции на теплопроводность при температуре образца (50±2)°С в среднем составляет 0,028 Вт/м×К при норме 0,033 Вт/м×К, что соответствует требованию ГОСТ [5]. Результат испытания тепловой пенополиуретановой изоляции на теплопроводность при средней температуре образца (20±3)°С составляет в среднем 0,026 Вт/м×К при норме 0,028 Вт/м×К, что также соответствует

нормативной документации [5]. Коэффициент теплопроводности конструкции с учетом рассчитанной максимальной относительной погрешности измерений составил 0,031 Вт/м×К при норме 0,033 Вт/м×К [5].

В таблице 4 представлены физико-механические показатели для экспериментальных ПИ-труб с ППУ теплоизоляцией, полученной на основе химического вспенивателя воды.

Отмечено, что результат испытания прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (23±2)°C составил 0,38 МПа при норме не менее 0,12 МПа. Результат испытания прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (150±2)°C показал, что средняя прочность составила 0,26 МПа при норме 0,08 МПа.

Термостойкость ППУ теплоизоляции на водном вспенивании для экспериментальных фрагментов труб была определена по методике [8]. Установлено, что термостойкость пены составляет 159°C при кратковременном воздействии теплоносителя в пределах графика качественного регулирования отпуска тепла 150°C – 70°C.

Установлена величина средней плотности ППУ теплоизоляции в пределах 70 кг/м³ при норме не ниже 60 кг/м³ [5]. Прочность такой пены составляет 0,56 МПа при допустимых значениях не ниже 0,30 МПа [5]. Водопоглощение ППУ соответствует нормативной документации и имеет значения в интервале от 2,6% до 4,0% при норме 10% [5].

Отмечено, что в результате испытаний промышленных образцов скорлупной изоляции с применением диметоксиметана в качестве физического вспенивателя и воды в качестве химического вспенивателя по показателям качества, представленным в таблице 5, диметоксиметан выступает лучшим вспенивателем в скорлупной изоляции, чем вода. Применение метилала приводит к улучшению изоляционных свойств ППУ теплоизоляции благодаря его низкой теплопроводности по сравнению с углекислым газом и к незначительному уменьшению размеров ячеек в пенополиуретане. Композиция обладает хорошей текучестью, обеспечивающей равномерное заполнение формы при наименьших потерях при заливке, обеспечивает производство пены с высокой степенью созревания и удовлетворительными физико-механическими показателями. При

его использовании не проявляется сыпучесть материала после созревания, как это происходит в случае применения воды в качестве вспенивателя.

Таким образом, в результате проведенных испытаний фрагментов экспериментальных труб в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование» было установлено, что пена, полученная на основе компонента «А» с применением водного вспенивателя и компонента «Б» – полиизоцианата импортного производства, имеет жесткую ячеистую структуру, полностью соответствует ГОСТ 30732-2006 [5] по показателям качества и может использоваться в ПИ-трубах для тепловых сетей при кратковременной температуре теплоносителя 159°C в течение 30 лет в пределах графика качественного регулирования отпуска тепла 150°C – 70°C.

В свою очередь, по данным Испытательной лаборатории «Трубопроводы и Энергооборудование» ООО НПП «Энергосистемы» и лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН диметоксиметан выступает лучшим вспенивателем в получении скорлупной изоляции. Пена, полученная на его основе, соответствует показателям нормативной документации производителей данного типа изоляции.

Испытания фрагментов ПИ-труб, полученных на основе систем компонентов с применением воды в качестве вспенивающего агента, были проведены также в лаборатории IMA Dresden (Дрезден, Германия) [13] на соответствие изоляции показателям качества международного стандарта [7].

В таблице 6 представлены физико-механические показатели ППУ теплоизоляционного материала для фрагментов труб различных диаметров до проведения процесса старения и после старения.

Из таблицы видно, что для разных диаметров труб показатели по всем типам испытаний для ППУ изоляции являются близкими по значениям, материал является ударостойким по отношению к приложенной нагрузке, и его показатели соответствуют показателям нормативной документации [7].

Установлено, что после старения плотность и прочность пены незначительно возрастают при использовании воды в качестве химического вспенивателя. Выдерживание фрагментов труб при длительном воздействии высоких температур приводит к нарастанию

Таблица 4. Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции экспериментальных ПИ-труб при водном вспенивании.

Образец	Плотность образца, γ	Предел прочности, σ _{сж.} , МПа	Водопоглощение, W, % по объему	Теплопроводность при средней температуре образца, λ, Вт/м×К			Прочность на сдвиг в осевом направлении, МПа	
				50°C	20°C	0°C	При (23±2)°C	При (150±2)°C
1	67,8	0,56	4,0	0,028	0,025	0,024	0,39	0,28
2	68,1	0,50	3,2	0,028	0,025	0,022	0,37	0,27
3	74,4	0,61	2,6	0,029	0,026	0,021	0,40	0,22
Среднее значение	70,1	0,56	3,3	0,028	0,026	0,023	0,38	0,26
Значение по НД	≥ 60	≥ 0,3	≤ 10	≤ 0,033	≤ 0,028	≤ 0,025	≥ 0,12	≥ 0,08

Таблица 5. Физико-механические показатели промышленных образцов скорлупной изоляции при использовании разных вспенивающих агентов.

Область применения ППУ	Вспениватель	Соотношение «А»:«Б»	Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции					Внешний вид
			Плотность образца, g	Предел прочности, $\sigma_{сж.}$ МПа	Число закрытых пор, %	Водопоглощение, W , % по объему	Теплопроводность, λ , Вт/м× К	
			значения физико-механических показателей пенополиуретановой изоляции					
Скорлупа	Вода	1:1,8	60	0,34	89	3,5	0,030	Сыпется
Скорлупа	Вода	1:1,6	55	0,35	90	3,3	0,030	Сыпется
Скорлупа	Метилаль	1:1,5	56	0,32	93	2,0	0,027	Отсутствие сыпучести
Скорлупа	Метилаль	1:1,5	60	0,32	92	2,1	0,028	Отсутствие сыпучести

Таблица 6. Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции.

Тип испытания	До старения		После старения		Метод испытания	Значение по НД
	60/125	57/125	60/125	57/125		
Ø трубы	60/125	57/125	60/125	57/125	EN 253	≤ 05
Размер ячейки, мм	0,24	0,22	0,28	0,24	EN 253, ISO 845	≥ 55
Плотность пены, кг/м³	80,6	87	86,5	82	EN 253	≤ 10
Водопоглощение, %	3,4	3,3	–	–	EN 253, ISO 844	≥ 0,3
Прочность при сжатии, МПа	0,39	0,39	0,45	0,4	EN 253, ISO 8497	–
Теплопроводность, Вт/м×К	0,028	0,028	0,035	0,034		
Ударостойкость пены	не наблюдалось никаких видимых трещин после испытания на удар		–		EN 253, ISO 3127	отсутствие видимых трещин

Таблица 7. Состав газа в ячейках ППУ теплоизоляции фрагментов тестовых труб до и после процесса старения пены.

Ø трубы	Состав газа					Методика измерения, протокол №
	до старения					
	Давление	Кислород	Азот	Диоксид углерода	Неизвестный газ	
60/125	104	0,6	1	95,4	3	BASF 905017711603
57/125	129	0,8	1,8	97,4	–	BASF 905015770755
после старения						
60/125	63	20,2	57,7	21,3	0,8	BASF 9905018120937
57/125	74	17,1	72,0	10,9	–	BASF 9050161955417

прочностных характеристик пены. Тот же результат наблюдался и в испытаниях, проведенных в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование».

Коэффициент теплопроводности соответствует нормативным значениям стандарта до проведения принудительного процесса старения. После процесса старения он увеличивается на 21–25% от исходного значения до процесса старения, составляет 0,034 и 0,035 Вт/м·К соответственно для труб Ø 57/125 и 60/125 и не регламентируется значением стандарта после старения.

Исследование состава газа, находящегося в ячейках пеноматериала, показало практически 100% содержание диоксида углерода до проведения процесса старения пены (Таблица 7).

Наличие газа CO₂ в количестве до 97,5–100% подтверждает взаимодействие воды с полиизоцианатом (компонентом «Б»).

В процессе старения пены наблюдается значительное замещение углекислого газа и наполнение ячеек ППУ кислородом и азотом.

Определение прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в осевом направлении показало, что значения прочности при разных температурах выше как до, так и после процесса старения, по сравнению с нормативными значениями (Таблица 8).

Таблица 8. Показатели прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в осевом направлении при различных температурах.

При температуре	Прочность на сдвиг в осевом направлении, МПа		Значения по EN 253
	до старения		
	Ø 60/125	Ø 57/125	
23°С	0,348	0,320	≥ 0,12
140°С	0,160	0,160	≥ 0,08
после старения			
23°С	0,292	0,280	≥ 0,12
140°С	0,241	0,210	≥ 0,08

Отмечено, что анализ данных исследования ППУ теплоизоляции, проведенного в лаборатории IMA Dresden по показателям: размер ячеек ППУ, плотность пены, водопоглощение, прочность, состав газа, ударопрочность и теплопроводность пен для ППИ-труб с применением воды в качестве химического вспенивателя, показал соответствие применяемой изоляции европейскому стандарту EN 253 [7].

Таким образом, исследованы физико-механические свойства ППУ теплоизоляции, полученной на основе различных физических и химических вспенивателей. Изучено влияние вспенивающих агентов на свойства изоляции и технологию производства ППИ-труб, фасонных изделий и скорлуп. Показано, что при применении воды и диметоксиметана, получаемая ППУ теплоизоляция обладает достаточно хорошими физико-механическими свойствами и может использоваться в производстве ППИ-труб, скорлуп и фасонных изделий.

Литература

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Монреаль. Канада. 16 сентября 1987 г. Поправки и корректировки к Монреальскому протоколу. 1989 г., 1990 г., 1992 г., 1997 г., 1999 г., 2016 г.
2. Саундерс Дж., Фриш К.К.. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.

3. Лучкина Л.В., Бештоев Б.З., Беданов А.Ю. Композиции для получения жестких пенополиуретанов теплоизоляционного назначения. Патент РФ 2579576. 26 декабря 2013 г.
4. Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Лучкин Е.В., Лучкина Л.В., Попов В.Г., Рудакова Т.А., Сухов А.В. Новые жесткие вспененные полимерные материалы с пониженной горючестью на основе взаимопроникающих полиуретанизационных сеток // Грант № 10-08-01199-а. 2010 г.
5. ГОСТ 30732-2006. Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2007 г. 44 с.
6. Измеритель плотности ИТП-МГ4 «100». Руководство по эксплуатации. Челябинск: Реестр Систем сертификации средств измерений РФ №020080124. 2007. 33 с.
7. EN 253. EUROPEAN STANDARD. District heating pipes – Preinsulated bonded pipe systems for directly buried hot water networks – Pipe assembly of steel service pipe, polyurethane thermal insulation and outer casing of polyethylene.
8. Тутыхин Л.А., Романов С.В., Новиков И.Б., Ольхов А.А. Методика определения температуростойкости жестких пенополиуретанов. ОАО «Объединение ВНИПИ энергопром». Москва. 2009 г. 6 с.
9. Лучкина Л.В. Особенности использования новых технологий при производстве ПИ-труб с применением озонобезопасных вспенивающих агентов // Материалы 9 Международной конференции «Полиуретаны 2016». Москва. 16 февраля 2016 г.
10. Лучкина Л.В. Особенности использования новых технологий при производстве предизолированных труб с применением циклопентана, метилформиата, гидрофторолефинов, воды, метилала и Solkane 365/227 // Материалы практического семинара «Подготовка технологов для работы на предприятиях по производству предизолированных труб в ППУ-изоляции». Москва. 14–15 марта 2017 г.
11. Целиков В.Н. Законодательство в сфере охраны озонового слоя. Вывод озоноразрушающих веществ // Материалы практического семинара «Подготовка технологов для работы на предприятиях по производству предизолированных труб в ППУ-изоляции». Москва. 14–15 марта 2017 г.
12. Грубиным С.Д., Beaudeau M. Метилаль экологически рациональный вспенивающий агент для производства пенополиуретанов // Материалы семинара «Озонобезопасные технологии в секторе пенополиуретанов». Москва. 16 сентября 2015 г. 48 с. Lambiotti e&Cie S. A., ООО «Бистерфельд Рус».
13. Laboratory for Pipe System Testing. Dresden. Recognized test laboratory of DVGW, DIN CERTCO and DIBt. Test Report N: 4021134061, 387/14.2, 14.2. № 402307005, 005/17.1, 17.2.

Разработка перспективных способов изменения свойств композитов на основе политетрафторэтилена

Development of perspective methods of changing the properties of composites based on polytetrafluoroethylene

В.А. ТАГАНОВА¹, Н.А. ЩЕРБИНА⁴, С.Я. ПИЧХИДЗЕ², В.В. КОПЫЛЬЦОВ³

V.A. TAGANOVA¹, N.A. SHCHERBINA⁴, S.YA. PICHKHIDZE², V.V. KOPYLTSOV³

¹ Балаковский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Балаково

¹ Balakovo Engineering and Technology Institute – branch of the federal state autonomous educational institution of higher education National Research Nuclear University "MEPhI", Balakovo

² Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, г. Саратов
² Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

³ ЗАО «Резинотехника», г. Балаково, Россия

³ JSC "Rezinotekhnika", Balakovo, Russia

⁴ НИЯУ МИФИ, г. Москва

⁴ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
serg5761@yandex.ru

В статье приведены данные по увеличению адгезионной прочности при расслоении фторсодержащей резины и композита Ф4С25 на основе ПТФЭ, содержащего 25 масс.% стекловолокна. Показано возрастание прочности адгезии при расслоении модифицированного ПТФЭ с резиной на основе фторсодержащих каучуков при дополнительной модификации поверхности фторопластового композита ПТФЭ 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном в этиловом спирте, предварительно обработанного раствором натрия-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране.

Ключевые слова: фторсодержащая резина, фторопласт (ПТФЭ), адгезия

The article presents data on the increase in adhesion strength at the delamination of fluorine-containing rubber and composite F4G25 based on PTFE, containing 25 mass.% fiberglass. An increase in the adhesion strength during the delamination of modified PTFE with rubber based on fluorinated rubbers with additional surface modification of the fluoroplastic composite PTFE by 3-glycidoxypolytrimethoxysilane in ethanol, previously treated with a solution of sodium naphthalene complex in tetrahydrofuran, is shown.

Keywords: fluoride rubber, Teflon (PTFE), adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-56-58

Принцип конструирования надежных уплотнителей валов предполагает использование композитных материалов на основе фторполимеров, обладающих уникальным комплексом свойств. Фторполимеры обладают достаточно низкой набухаемостью в растительных маслах и углеводородах. В сборных конструкциях уплотнителей валов (сальниках) из металла, эластичной резины и каркасного термопласта обычно используются фторсодержащие сополимеры на основе ТФЭ (тетрафторэтилена), ГФП (гексафторпропилена) и ВФ (винилиденфторид), а также композиты на их основе [1, 2]. Для таких конструкций необходима высокая износостойкость и адгезия фторсодержащей резины к ПТФЭ для исключения их расслоения при эксплуатации, т.к. основным недостатком традиционных сальников является возникновение течей масла через уплотняющую «губу».

Определяя причины возникновения течей через уплотняющую «губу» традиционных сальников было установлено: «губа» периодически входит в резонанс и отходит от соприкосновения с валом. Возникновение резонанса можно объяснить различной амплитудой и продолжительностью колебаний на разных оборотах эксплуатации сальника. При таких отскоках уплотнения образуется зазор между «губой» и валом, достаточный для вылета капелек масла, причем это происходит на идеально подобранном композитном материале и с пружиной, имеющей выверенную характеристику [1–3].

Целью данного исследования являлось достижение высокой герметичности сальника на основе стекловолоконного ПТФЭ к поверхности вала.

Для достижения поставленной цели решались две задачи:

- повышение стабильности величины радиального усилия на уплотнении стекловолоконного ПТФЭ с конической формой «губы»;
- достижение высокой прочности крепления фторсодержащих резин к поверхности термозакаленного стекловолоконного ПТФЭ.

В качестве объектов исследования использовались фторсодержащая резина 420 на основе СКФ-26/СКФ-26 ОНМ и Dai-EI G-752 и Ф4С15 на основе ПТФЭ, содержащего 15 масс.% стекловолокна. Данное сочетание материалов обычно используется в уплотнителях вращающихся валов.

Из практики известно, что каждый виток винта уплотнения «натянут» на вал с различным радиальным усилием, и резонанс на витках наступает в различные периоды частоты вращения вала и реже вместе на всех витках.

Опытным путем определено, что достаточно трёх витков, прилегающих к валу, и герметичность сальника возрастает на различных оборотах с повышенным биением и эксцентриситетом.

Винтовая насечка практически прогоняет через уплотнение до 120 мл масла в минуту, смазывая и охлаждая место контакта, даже при диаметре вала 80 мм, погруженного в масло. За счет винтовой насечки снижается трение и износ сальника и практически исключается износ вала.

Низкое трение и пониженный отбор мощности являются решающими преимуществами ПТФЭ – радиальных уплотняющих колец

для валов. Также при работе без или с недостатком смазки можно без проблем применять данное уплотнение. Удовлетворительные термические характеристики материала с возможностью применения в диапазоне от -130°C до $+200^{\circ}\text{C}$ показывают на преимущество использования ПТФЭ [4, 5]. Кроме того, ПТФЭ имеет низкую силу трения покоя (сцепления) после неподвижного состояния. На рисунке 1 представлено радиальное уплотняющее кольцо из фторсодержащей резины с конической «губой» и винтовой насечкой и с уплотнительной манжетой из ПТФЭ.

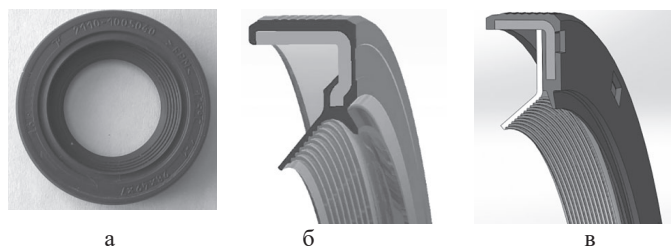


Рис. 1. Радиальное уплотняющее кольцо сальника № 2110-1005040 для валов: а, б) из фторсодержащей резины с конической «губой» и винтовой насечкой; в) с уплотнительной манжетой из ПТФЭ.

При нагревании ПТФЭ стремится принять свою первоначальную форму. Иными словами, материал «с памятью формы» сохраняет своё первоначальное состояние. Данный процесс обозначается как «эффект пластической памяти» и даёт возможность обойтись без пружины предварительного натяжения. ПТФЭ, наполненный стекловолокном, имеет повышенную износостойкость – более чем в 250 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, и повышенное сопротивление ползучести – более чем в 1,5 раза по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Повышенная эластичность материала, высокая химическая стойкость и удовлетворительные диэлектрические показатели делают данный материал предпочтительным для изготовления уплотнений и прокладок там, где требуется высокая надежность и долговечность. ПТФЭ, наполненный стекловолокном, стойк к большинству агрессивных сред, удовлетворительно работает в среде сухих агрессивных газов [6, 7].

Перспективной является разработка способа изменения свойств композитов на основе ПТФЭ, который позволяет управлять процессами структурообразования и создавать композитные материалы с высокими физико-механическими свойствами. Способ включает дополнительную термическую обработку стекловолоконнонаполненного ПТФЭ и последующую закалку в воде.

Модельные экспериментальные образцы стекловолоконнонаполненного ПТФЭ выдерживали при температуре $300 \pm 20^{\circ}\text{C}$ в течение 5–7 мин. и проводили закалку в воде при температуре $14\text{--}20^{\circ}\text{C}$ в течение 5–8 мин. Далее образцы термостатировали в режиме $135^{\circ}\text{C} \times 24$ час. Получено, что радиальные усилия модельных фторопластовых колец Ø28 без и с термозакалкой смещаются в сторону увеличения и изменяются в следующих диапазонах: 5, 7–14,6 отн.% и 1,5–4,7 отн.%, соответственно. При этом изменения значений радиальных усилий после термозакалки носят более стабильный характер [10].

После термической обработки и закалки в воде происходят изменения морфологии надмолекулярной структуры и свойств стекловолоконнонаполненного ПТФЭ, рис. 2.

До термозакалки надмолекулярная структура матрицы ПТФЭ, наполненного 15 мас.% СВ, более рыхлая и дефектная, увеличивается количество микротрещин (рис. 2а, 2б), наблюдаются отдель-

ные частицы СВ, которые отделены от матрицы микротрещинами вдоль всей поверхности частицы СВ, что свидетельствует о достаточном уровне структурной активности данного наполнителя. Указанные изменения морфологии надмолекулярной структуры матрицы ПТФЭ после термозакалки наблюдаются в меньшей степени (рис. 2в).

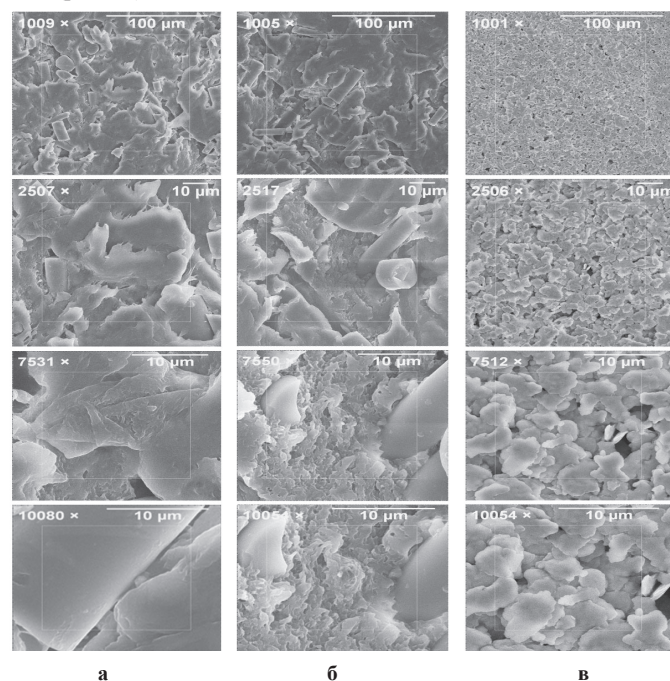


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца политетрафторэтилена, содержащего 15 мас. % СВ, где: а, б) до термозакалки, в) после термозакалки.

Испытания сальников проводились на стенде по методике ФИАТ-ВАЗ, табл. 1. Сальники выдержали заданную программу испытаний с нулевыми утечками. Ширина приработки рабочей кромки незначительна и соответствует норме. На рабочей кромке отсутствовали вырывы и заметные следы износа. Изменение твердости резины после испытаний не превышает двух единиц, что свидетельствует о высокой термостабильности, падение радиального усилия рабочей кромки ПТФЭ на 4,1% не приводит к утечке моторного масла.

Для решения второй задачи проводилась разработка адгезивного состава для крепления резины к термозакаленному стекловолоконнонаполненному ПТФЭ во время вулканизации.

В данной работе использовали химический метод модификации поверхности термозакаленного стекловолоконнонаполненного ПТФЭ, заключающийся в последовательном погружении образца на 5–7 мин. в натрий-нафталиновый комплекс в тетрагидрофуране с последующей промывкой ацетоном, водой и сушкой. Затем проводилась обработка образца 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном (А-187) в этиловом спирте и сушка при температуре $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$ [8]. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Оптимальная концентрация А-187 в этиловом спирте составляет 2–4% вес. Концентрации менее 2% вес. и более 4% вес. приводят к снижению прочности адгезии резин к ПТФЭ. Соединение резиновых смесей с модифицированными образцами ПТФЭ производили в вулканизационном прессе. Определение прочности адгезионного

Таблица 1. Испытания сальников № 2110-1005040 на наработку и герметичность.

Диаметр рабочей кромки, мм				Радиальное усилие рабочей кромки, гс			
Без ПТФЭ		С ПТФЭ		Без ПТФЭ		С ПТФЭ	
До испытаний, норма $34,3 \pm 0,5$	После испытаний	До испытаний, норма $34,7 \pm 0,3$	После испытаний	До испытаний	После испытаний (падение рад. ус. %)	До испытаний	После испытаний (падение рад. ус. %)
34,12	34,60	34,53	35,11	285	270 (5,2)	299	287 (4,1)
34,23	34,71	34,61	35,19	291	275 (5,4)	301	289 (4,0)
Твердость сальника, ед. Шор А		Биение, мм		Наработка		Величина утечки масла за период испытаний, г	
До испытаний	После испытаний	До испытаний	Смещение коробки, мм	Час	Цикл	Ширина рабочей кромки сальника после испытаний, мм	
71	71	0,2	0,18	200	400	0	
71	72	0,2	0,18	200	400	0	

Таблица 2. Прочность связи, кгс/см, при расслоении «резина-модифицированный ПТФЭ».

№ п/п	Резиновая смесь	Обработка ПТФЭ				
		натрий-нафталиновый комплекс	АГМ-9, затем натрий-нафталиновый комплекс	натрий-нафталиновый комплекс, затем АГМ-9	А-187, затем натрий-нафталиновый комплекс	натрий-нафталиновый комплекс, затем А-187
1	Резиновая смесь на основе фтористых каучуков СКФ-26	0,523	0,476	0,799	0,593	1,051
2	Резиновая смесь на основе фтористого каучука G-752	1,701	1,489	2,109	1,723	2,112

взаимодействия резин и Ф4С15 проводилось по ГОСТ 6768-75. При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины и ПТФЭ. Испытывался образец шириной (25±0,5) мм, толщиной 4 мм и длиной, обеспечивающей расслоение на участке не менее 100 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

Анализ результатов показал, что прочность связи «резина – модифицированный ПТФЭ» после химической обработки модифицированного ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением А-187 в этиловом спирте в 1,12–1,15 раза превышает значение прочности связи при обработке поверхности модифицированного ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением АГМ-9. А-187, как бифункциональное соединение, обеспечивает химическое взаимодействие между матрицей резины (каучуком) и поверхностью модифицированного ПТФЭ, чем достигается повышение прочности связи «резина – модифицированный ПТФЭ». Данный факт отмечен для исследованных резиновых смесей, приведенных в табл. 3.

Таблица 3. Исследованные составы фторсодержащих резин.

№ п/п	Состав	Шифр резины	
		420-35 (на 100 мас. ч. каучука)	420-67 (на 100 мас. ч. каучука)
1	Каучук СКФ-26/ СКФ-26 ОНМ/G-752*	66/34/–	–/–/100
2	Окись магния RA-200/магнезия жженая	–/8	3/–
3	Гидроокись кальция Caldic 2000	6	6
4	Сульфат бария	15	35
5	Фторид кальция	7	35
6	Лак рубиновый	0,2	
7	Волластонит FW 325	8	
8	Графит Superior 5026	0,3	1
9	Техуглерод Т-900/Окись железа	–/0,2	2/2
10	Тетрастеарат пентаэритрита/ Воск 3В-П	–/0,2	0,3/–
11	Дибутилсебацат/ Низкомолекулярный полиэтилен/ Амины таловые	1,5/2/1,2	
12	Бисфенол А (дифенилолпропан)	1,6	
13	Октаэтилтетраамидофосфонийбромид	0,3	
	Сумма	151,5	184,3
	Вязкость, МЛ (1+4)120°C, ед. Муни	103,5	89

* катализатор и связующее входят в состав каучука

Первоначальная обработка А-187, затем химическая модификация раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране отрицательно сказываются на прочности связи «резина – модифицированный ПТФЭ». Цвет поверхности модифицированного ПТФЭ изменяется до светло-коричневого. Это связано с тем, что присутствие А-187 на поверхности модифицированного ПТФЭ препятствует более полному дефторированию полимера и, соответственно, приобретению темно-коричневого цвета [9, 10].

При обработке поверхности ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса происходит дефторирование полимерной цепи и образование двойных связей в макромолекуле ПТФЭ, что подтверждается появлением в ИК-спектре полос поглощения ($\nu_s = 1592,0 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} = 1417,7 \text{ см}^{-1}$), соответствующих колебаниям связи C=C, отсутствующих у немодифицированного ПТФЭ.

Не исключено, что остаточные метокси-группы А-187 в процессе вулканизации при высокой температуре и давлении продолжают связываться с компонентами резины, а именно с Si–ОН группами минеральных наполнителей.

Присутствие в А-187 эпокси-группы может привести к взаимодействию с группой –ОН бис-фенола (связующее фторкаучука) в процессе привулканизации фторсодержащей резины к поверхности модифицированного ПТФЭ.

Расход составов на первой и второй стадиях обработки поверхности ПТФЭ составляет 2900 ± 50 и $300 \pm 10 \text{ мл/м}^2$, соответственно.

Таким образом, прочность связи модифицированного ПТФЭ с резиной на основе фторсодержащих каучуков может быть повышена дополнительной модификацией поверхности фторопластового композита ПТФЭ 3-глицидоксипропилтриметоксисилом в этиловом спирте, предварительно обработанного раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране.

Выводы: повышенная эластичность стекловолокнонаполненного ПТФЭ марки Ф4С15 и высокая химическая стойкость делают данный материал предпочтительным для изготовления уплотнений и прокладок там, где требуется высокая надежность, долговечность и герметичность. Показано, что высокая герметичность сальника достигается путем дополнительной термозакалки ПТФЭ.

Литература

- Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. – 168 с.
- Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. 2-е изд., дополненное. – М.: ООО Девятый элемент, 2009. – 168 с.
- Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
- Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны. – М.: Химия, 1990, с. 124.
- Байерсдорф Д. Крепление резин к металлу с помощью связующих систем «Хенкель». Каучук и резина, №6, 1996. – с. 3.
- Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац. / Под ред. А.С. Фрейдина. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
- Патент РФ № 2400493. Зуев А.В., Панова Л.Г., Пичхидзе С.Я. Способ обработки поверхности стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена. 2010.
- Патент РФ № 2446198. Таганова В.А., Пичхидзе С.Я. Способ обработки поверхности стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена. 2012.
- Таганова В.А. Технология производства уплотнительных манжет с использованием стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена / Бакина Б.А., Пичхидзе С.Я. / Научный альманах. – 2017. – №5–3(31). С. 25–28.
- Таганова В.А. Влияние технологии термозакаливания стекловолокнонаполненного ПТФЭ на его эксплуатационные свойства / Пичхидзе С.Я., Костин К.Б. / Наука сегодня: опыт, традиции, инновации. Материалы международной научно-практической конференции. Вологда: НЦ Диспут. – 2016. С. 93–94.

Ультразвуковая сварка полимерных пленок Ultrasonic welding of polymer films

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

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

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

Bauman Moscow State Technical University

bauman@bmstu.ru

Обоснован выбор способа ультразвуковой сварки полимерных пленок, отмечены его преимущества перед другими способами сварки.

Показано, что параметрами, определяющими производительность процесса ультразвуковой шовной сварки полимерных пленок, служат амплитуда колебаний волновода, сварочное статическое давление и скорость сварки с фиксированным зазором на вращающемся ролике-опоре с автостабилизацией толщины сварного шва.

Ключевые слова: ультразвуковая сварка, полимерные пленки, сварочное статическое давление, фиксированный зазор, волновод-инструмент, амплитуда колебаний волновода.

The choice of the method of ultrasonic welding of polymer films is substantiated, its advantages over other welding methods are noted.

It is shown that the parameters determining the performance of seam ultrasonic welding process for polymer films are the amplitude of the waveguide oscillations, the welding static pressure and the speed of welding with a fixed gap on a rotating support roller with self-stabilization of the welding seam thickness.

Keywords: ultrasonic welding, polymeric films, welding static pressure, the fixed gap, a wave guide tool, amplitude of fluctuations of a wave guide.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-59-62

В настоящее время разработано и выпускается большое количество полимерных пленочных материалов с самыми разнообразными сочетаниями физико-механических, термических, химических и реологических свойств [1, 2]. Разнообразие свойств полимерных пленочных материалов позволило применять их для укупорки различных пищевых и других продуктов. В связи с этим возникла необходимость создания прочного, герметичного, неразъемного соединения полимерных материалов. Существуют несколько методов получения такого соединения. Одним из них является сварка, получившая широкое распространение [3, 4].

Выбор способа сварки зависит от толщины материала, свойств полимерных материалов, серийности выпуска изделий, типа конструкции и предъявляемых к ней требований, а также условий, в которых происходит процесс сварки. Для соединения ряда полимерных пленочных материалов эффективно использование ультразвуковой сварки. Результаты исследований, проведенных за последние годы на кафедре «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана по разработке метода ультразвуковой сварки полимерных материалов, показали преимущества этого способа перед другими (сваркой нагретым газом, нагретым инструментом, расплавом, экструзией, токами высокой частоты, инфракрасным излучением, световым лучом), а также выявили области его применения в промышленности [4].

Однако в случае сварки по загрязненным поверхностям все указанные методы сварки, кроме ультразвуковой, не обеспечивают получения качественного соединения и надежной герметизации упаковываемого продукта. Возможность ультразвуковой сварки по загрязненным поверхностям обусловлена тем, что загрязнения под действием ультразвуковых колебаний устраниваются из сварочной зоны. Вероятно, удалению загрязнений способствуют поперечные волны, распространяющиеся от зоны сварки [4, 5].

С помощью ультразвука можно выполнять сварку изделий, поверхности которых покрыты растворами солей, пищевых кислот, масла и т.д. При этом нагреву подвергают только ту незначительную по глубине и ширине часть внутренней поверхности соединяемых полимерных материалов, которая предназначена для сварки, что очень важно при сварке тары с пищевыми продуктами, а также с различными горючими веществами, так как исключается воз-

можность разогрева продукта, помещенного в полимерную тару. Поверхность деталей не подвергается предварительной обработке. В отличие от сварки токами высокой частоты, при ультразвуковой сварке не требуется значительного диэлектрического коэффициента потерь у свариваемых материалов. Достаточная абсорбционная способность, которой обладают почти все термопластичные полимерные материалы, позволяет соединять их ультразвуком [4, 5].

Определяющими параметрами процесса ультразвуковой сварки полимерных пленок являются: амплитуда смещения инструмента-волновода, определяющая при заданной постоянной частоте энергию вводимых в материал колебаний; сила прижатия волновода-инструмента к материалу (сварочное статическое давление); скорость перемещения свариваемого материала под волноводом-инструментом или время пропускания ультразвукового импульса; зазор, установленный между рабочим торцом волновода-инструмента и опорой, на которой располагается свариваемый материал; материал и форма рабочего торца волновода-инструмента; частота ультразвуковых колебаний f (кГц).

При сварке полимерных пленок особое внимание следует обращать на геометрические размеры, материал и форму заточки рабочего торца волновода-инструмента. Оптимальная форма заточки рабочего торца волновода приведена на рис. 1.

Оптимальной является заточка типа «отвертки» с радиусом закругления около 1 мм. При большем радиусе требуется большое усилие прижима для создания необходимого статического давления на свариваемые пленки. Сварку можно выполнять как широкой гранью при перемещении материала в направлении a (см. рис. 1), так и узкой — при перемещении материала в направлении b . В последнем случае скорость процесса несколько выше, однако больше вероятность образования подрезов материала в околошовной зоне сварного шва.

В первом случае свариваемость в значительной степени зависит от радиуса закругления конца волновода-инструмента. В работе нами предложена сферическая заточка торца волновода.

Такая форма заточки позволяет производить сварку с наименьшим ослаблением околошовной зоны и более равномерно передавать усилие прижатия на свариваемые поверхности пленочного материала.

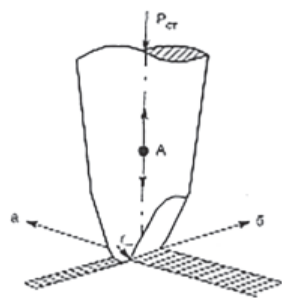


Рис. 1. Форма заточки рабочего торца волновода-инструмента.

Применение сферической заточки позволило повысить прочность сварных соединений из полимерных пленок.

Для получения протяженных сварных швов на полимерных пленочных материалах необходимо относительное перемещение волновода и свариваемого изделия. При этом перемещение материала может вызвать повреждение разогретой пленки волноводом, со стороны которого прикладывается давление. Поэтому при соединении полимерных пленок получили дальнейшее развитие следующие способы ультразвуковой сварки [3, 4].

Шовно-шаговая сварка. Используется шаговая подача материала с перекрытием в местах стыка с помощью волновода ножевого типа (рис. 2). Способ заключается в периодическом продвижении материала под инструментом на шаг сварки. В момент движения материала давление снимается. Шовно-шаговая сварка целесообразна для соединения полимеров толщиной 0,5–2,0 мм.

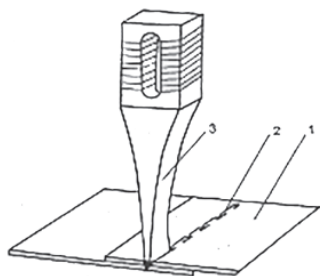


Рис. 2. Схема шовно-шаговой сварки: 1 – свариваемые пленки; 2 – сварной шов, 3 – волновод.

Сварка с фиксированным зазором с ограничением остаточной толщины шва. Контакт волновода с материалом практически нарушается, как только толщина материала в зоне сварки становится равной установленной величине зазора между рабочим торцом волновода и опорой (рис. 3). Величину зазора определяют экспериментально и устанавливают с помощью микрометрического винта. Такой способ ограничения воздействия колебаний волновода на полимер позволяет получать непрерывный сварной шов на ряде пленочных материалов (полиэтилентерефталате, полиамидной пленке и др.) без повреждения поверхности изделия. Однако при соединении пленок с разнотолщинностью в исходном состоянии использование сварки с фиксированным зазором может привести к появлению брака (прожога или несплавления).

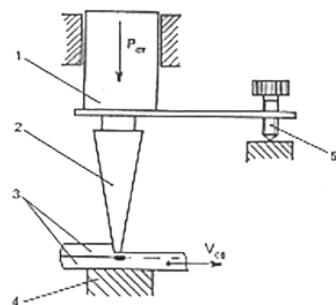


Рис. 3. Схема сварки ультразвуком протяженных швов с установкой необходимого зазора между рабочим торцом волновода и опорой: 1 – магнитострикционный преобразователь, 2 – волновод-инструмент, 3 – свариваемые пленки, 4 – опора, 5 – микрометрический винт для ограничения зазора.

Сварка на вращающемся ролике-опоре. Применяют два вида: сварку на ролике с фиксированным зазором, аналогичную описанному выше способу (остаточная толщина шва определяется величиной устанавливаемого зазора между торцом волновода и поверхностью ролика-опоры), и сварку на ролике с автостабилизацией толщины сварного шва.

Волновод в течение всего сварочного цикла поджат к изделию с постоянным усилием $P_{ст}$. Остаточная толщина шва $h_{ш}$ определяется соотношением между выделяющейся в полимере при прохождении ультразвуковых колебаний теплотой и теплопередачей от нагретой массы полимера к более холодным — опоре и волноводу.

По степени механизации непрерывная сварка делится на ручную и механизированную. В первом случае для получения непрерывных швов любой протяженности оператор вручную перемещает сварочную головку, а изделие остается неподвижным. При этом за счет клинообразной заточки и незначительной толщины свариваемых материалов инструмент контактирует с небольшим объемом полимера [1, 2].

Таким образом можно соединять многослойные пакеты из полиэтилентерефталатной пленки, а также полипропиленовые и полиамидные пленки типа ПК-4, имеющие металлизированное, фотоэмульсионное или ферролаковое покрытие (без предварительного удаления последнего) и т.п. Такую разновидность сварки называют также сваркой скользящим инструментом [4]. Ручная сварка полиэтиленовых пленок затруднена из-за периодического налипания размягченного полимера на волновод-инструмент, что в конечном счете приводит к прожогам свариваемого материала. Для устранения этого недостатка можно применять при сварке технологические прокладки из полимерных материалов (фторопласт и др.), металлической фольги, чертежной кальки и др. Ручную сварку можно использовать для соединения в труднодоступных местах, а также для прихватки деталей перед механизированной сваркой. В последнее время ручные ультразвуковые пистолеты нашли применение для сварки, наплавки и резки костных и других биологических тканей [3].

Механизированная непрерывная сварка, как правило, осуществляется при перемещении свариваемого изделия, а сварочный волновод остается неподвижным. В зависимости от способа перемещения свариваемого материала механизированная сварка делится на шовно-шаговую и шовную.

Шовно-шаговая сварка обеспечивает небольшую производительность процесса, поэтому основное внимание уделяется исследованию шовой сварки на протяг и на вращающемся ролике. При этом, как правило, сварка выполняется с фиксированным зазором [4]. Однако в случае сварки пленок, имеющих в исходном состоянии разнотолщинность, с чем довольно часто приходится сталкиваться на практике, сварка по последней схеме приводит к появлению брака. Это объясняется тем, что в местах, где суммарная толщина пленок оказывается меньше номинальной толщины, исходя из которой был установлен зазор между рабочим торцом волновода и опорой, образуется несплав, а в местах с большей толщиной — прожог свариваемой пленки. Поэтому наиболее перспективной следует считать шовную сварку на вращающемся ролике с фиксированным зазором или с автостабилизацией толщины сварного шва.

Необходимость герметично укупоривать в емкости из полимерных пленок различные пищевые продукты, а также детали технического назначения, потребовала разработки универсального и высокопроизводительного сварочного оборудования.

Сложность задачи состоит в том, что герметизирующий шов необходимо выполнять тогда, когда полиэтиленовая емкость (мешок) уже наполнена различными продуктами, и свариваемые поверхности часто оказываются покрытыми различными веществами [5].

В некоторых упаковочных машинах (линиях) используется метод шовой ультразвуковой сварки. При разработке высокопроизводительных машин, работающих по принципу непрерывного перемещения вертикально стоящих упаковок, например, крафт-мешков с полиэтиленовыми вкладышами, заполненных сухим молоком, мукой и т.п., необходимо увеличивать линейную скорость сварки, обеспечивать ультразвуковым сварочным устройством [3, 4].

На кафедре «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана была выполнена работа по исследованию некоторых вопросов ультразвуковой шовой сварки полимерных пленок. В результате была спроектирована и изготовлена ультразвуковая сварочная машина модели УПШ-19 для сварки полимерных пленок.

Машина предназначена для шовой ультразвуковой сварки дублированных пленочных материалов типа полиэтилен-целлофан (ПЦ-2) и полиэтилен-лавсан толщиной 70–150 мкм. В машине используется схема автостабилизации толщины сварного шва. Сварка пленок производится по загрязненным поверхностям. Машина позволяет сваривать швы любой протяженности. Мощность электродвигателя 0,2 кВт. Машина УПШ-19 применяется для сварки рукавов, мешков и пакетов при упаковке пищевых продуктов.

Электрокинематическая схема машины УПС-19 приведена на рис. 4. Двигатель 3 передает вращение ролику-опоре 2 и тянущим роликам 4. Свариваемая пленка движется между волноводом 1 и роликом-опорой 2 под действием сил сцепления с последним.

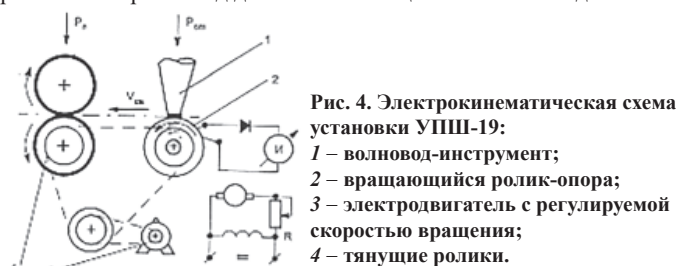


Рис. 4. Электрокинематическая схема установки УПС-19:
1 – волновод-инструмент;
2 – вращающийся ролик-опора;
3 – электродвигатель с регулируемой скоростью вращения;
4 – тянущие ролики.

Тянущие ролики 4 предназначены для стабилизации скорости сварки. Для наблюдения за процессом опорный вращающийся ролик выполнен в виде датчика. Материал ролика — пьезокерамика ЦТС-19. При деформации опорного ролика с частотой ультразвуковых колебаний на металлизированных обкладках ролика возникает Э.Д.С., замеряемая индикатором И. Величина сигнала датчика-опоры является функцией толщины полимера и его температуры. При нарушении процесса сварки величина сигнала меняется. С помощью переменного сопротивления R оператор имеет возможность подобрать скорость сварки, соответствующую оптимальному режиму, ориентируясь на показания индикатора И.

Наличие датчика в виде ролика-опоры кроме слежения за процессом сварки позволяет заранее определять оптимальную скорость сварки пленочных полимерных материалов [6, 7].

Сварочный узел включает в себя магнитострикционный преобразователь мощностью 0,4 кВт, с частотой колебаний 22 кГц, работающий от ультразвукового генератора ИЛ10-0,4; трансформатор упругих колебаний, являющийся согласующим акустическим звеном между волноводом и преобразователем; и волновод-инструмент, через рабочий торец которого ультразвуковые колебания вводятся в свариваемые изделия [6, 7].

Ультразвуковой генератор, разработанный фирмой «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (Санкт-Петербург) совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана, изготавливают с выходной мощностью 400 Вт на полевых транзисторах и с возможностью оперативного регулирования всех рабочих параметров. В данной работе применяли генератор ИЛ 10-0,4 мощностью 400 Вт, оснащенный ступенчатой или плавной регулировкой акустической мощности (что очень важно в данных исследованиях и расчетах), цифровым частотомером и аналоговым индикатором резонанса акустической системы. Генератор имеет фазовую автоподстройку частоты и источник поляризации с выходным током до 30 А. Охлаждение генератора – воздушное принудительное, рабочая частота – 18–25 кГц. Масса генератора – 6,2 кг. Генератор ИЛ 10-0,4 позволяет выбирать режим работы ультразвукового оборудования для сварки полимерных пленок, при котором КПД акустического узла будет максимальным.

Основной особенностью сварки с автостабилизацией толщины сварного шва является деформация материала под рабочим торцом волновода, обусловленная термоползучестью и выдавливанием пластицированного материала из сварочной зоны. В этом случае толщина шва остается постоянной и практически не зависит от исходной толщины свариваемых пленок в диапазоне тех режимов сварки, которые изучались авторами. Увеличение статического давления приводит к линейному уменьшению остаточной толщины шва $h_{ост}$ так как при этом увеличивается объем вытесняемого из зоны сварки материала.

Явление автостабилизации толщины шва, по-видимому, можно объяснить следующим образом. В процессе термоползучести и вытеснения пластицированного материала происходит приближение холодного рабочего торца волновода к зоне максимального тепловыделения. Это вызывает увеличение теплоотвода из сварочной зоны. При некотором определенном значении остаточной толщины сварного шва устанавливается динамическое равновесие между тепловыделением и теплоотводом, или даже количество отводимой теплоты превалирует над количеством теплоты, выделяющейся вследствие гистерезисных потерь. В результате температура в сварочной зоне становится ниже температуры вязкотекучего состояния и дальнейшее утонение сварного шва прекращается.

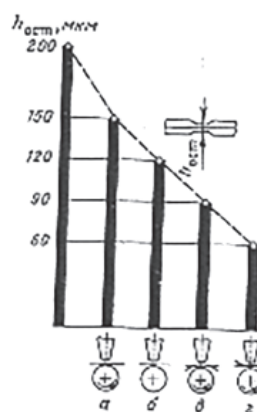


Рис. 5. Влияние режима сварки двух слоев полиэтиленовой пленки толщиной 200 мкм на остаточную толщину шва ($P_{ст} = \text{const}$). Режим сварки:
а – на вращающемся ролике-опоре ($\omega \neq 0$); б – на неподвижном ролике-опоре ($\omega = 0$); в – с нижней теплоизоляционной прокладкой; г – с верхней теплоизоляционной прокладкой ($\omega \neq 0$).

Значительное влияние теплоотвода на этот процесс подтверждается также данными, приведенными на рис. 5. Наибольшее значение остаточной толщины сварного шва $h_{ш}$ имеет место при сварке на вращающемся ролике-опоре (частота его вращения $\omega \neq 0$), так как в этом случае в контакт с пленкой постоянно вступают холодные участки ролика-опоры. При сварке на неподвижном ролике-опоре ($\omega = 0$) условия теплоотвода ухудшаются вследствие некоторого разогрева ролика в точке контакта со свариваемой пленкой, что приводит к уменьшению остаточной толщины сварного шва $h_{ш}$. Наибольшее утонение происходит при использовании теплоизоляционных прокладок 3, помещаемых между волноводом 1 и пленкой 2 или между пленкой 2 и роликом-опорой 4 (рис. 5, в, г). Наименьшая остаточная толщина шва $h_{ш}$ достигается в случае, показанном на рис. 5, г, что свидетельствует о превалирующей роли в этом процессе теплоотвода в волновод.

При использовании теплоизоляционных прокладок происходит практически полное передавливание свариваемых пленок, причем по обе стороны от места ввода ультразвуковых колебаний образуются два автономных сварных соединения за счет вытесненного из сварочной зоны материала.

Утонение свариваемого материала в зоне шва оказывает значительное влияние на прочность сварного соединения. В случае, когда сварное соединение работает на сдвиг (рис. 6, а), прочность соединения довольно низкая, так как нагрузку воспринимает значительно ослабленное сечение а-а. Кроме того, в месте перехода от утолщения к тонкому шву создается концентрация напряжений, что также приводит к ослаблению сварного соединения. При испытании сварного соединения на раздир (рис. 6, б), наоборот, наибольшая прочность достигается при полном выдавливании материала из зоны ввода ультразвуковых колебаний, когда образуются два автономных соединения. При этом нагрузку воспринимает утолщенная часть сварного соединения, которую некоторые исследователи называют «сварочной гусеницей». В случае сварки с автостабилизацией толщины сварного шва нестабильность режима сварки и, в частности, непостоянство скорости сварки и толщины свариваемых пленок не оказывают существенного влияния на прочность сварного соединения.

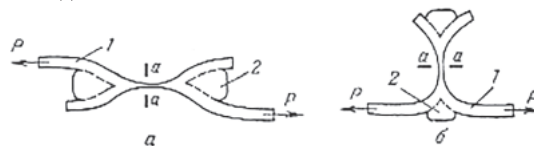


Рис. 6. Схема испытания сварных соединений на сдвиг (а) и на раздирание (б): 1 – свариваемая пленка; 2 – «сварочная гусеница»; P – разрывное усилие.

Если прочность сварного соединения в достаточно широком диапазоне режимов сварки остается практически неизменной (имеется в виду прочность при испытаниях по схеме, показанной на рис. 6б, сварного соединения, представляющего по существу два автономных соединения), то на производительность процесса режим сварки оказывает значительное влияние. Для качественной оценки этого влияния можно предположить, что разогрев пленок происходит адиабатически, а выделяющееся тепло равномерно распределено по толщине пленок. В этом случае для разогрева объема полимера, расположенного в контакте между волноводом и опорой, от начальной температуры T_0 до температуры T_g необходимо, чтобы в единицу времени выделялось следующее количество тепла:

$$Q = 2C\rho h_n V_{св} b(T_g - T_0) \quad (1)$$

где C и ρ — теплоемкость и плотность материала пленки; h_n — толщина пленки; $V_{св}$ — скорость сварки; b — ширина рабочего торца волновода.

С другой стороны, количество энергии, вводимой в свариваемый материал в единицу времени, равно:

$$W = 2\pi^2 f^2 A^2 r_{ак} S_k \quad (2)$$

где $r_{ак}$ — активная составляющая сопротивления нагрузки; S_k — площадь контакта, равная $l_k b$ (l_k — длина контактного пятна); A — амплитуда колебаний волновода; f — частота колебаний.

Считая, что вся эта энергия переходит в теплоту, из (1) и (2) получим:

$$V_{св} = \frac{9,86 \cdot 10^{-9} f^2 A^2 l_k r_{ак}}{C\rho h_n (T_g - T_0)} \quad (3)$$

Эта формула справедлива в том случае, если величины, входящие в нее, выражены в следующих единицах: f — с⁻¹; A — мкм; l_k — мм; $r_{ак}$ — Па·с/м; C — Дж/кг·К; ρ — кг/м³; h_n — мкм. При этом единица измерения $V_{св}$ — м/с.

Из формулы (3) следует вывод, подтверждаемый всеми исследователями, о том, что производительность сварки возрастает с увеличением амплитуды и частоты (причем эта зависимость носит квадратичный характер), а также с уменьшением температуры вязкотекучего состояния полимера. Что касается влияния толщины свариваемой пленки на скорость сварки, то здесь следует учитывать два обстоятельства.

С одной стороны, с увеличением толщины свариваемой пленки скорость сварки должна уменьшаться. Однако при этом происходит увеличение активной составляющей сопротивления нагрузки $r_{ак}$ что должно привести к возрастанию скорости сварки. В результате в некотором диапазоне толщин скорость сварки может не зависеть от толщины пленки.

С другой стороны, для пленок малой толщины начинает сказываться теплоотвод в холодные волновод и опору, который не учитывается в выражении (3). Это приводит к необходимости снижения скорости сварки, а при очень тонких пленках соединение вообще может не образоваться, так как количество выделяющейся энергии будет равно или меньше количества отводимой энергии.

По-видимому, трудности, с которыми сталкиваются при сварке тонких пленок, в большей мере обусловлены отрицательной ролью теплоотвода, нежели понижением с уменьшением толщины пленки.

Улучшение свариваемости тонких пленок может быть достигнуто за счет увеличения толщины свариваемого материала. Для этого можно использовать прокладки, изготовленные как из свариваемого материала, так и из другого материала, имеющего температуру текучести выше, чем у свариваемых пленок. Прокладку располагают либо между инструментом и пленкой (верхнее положение), либо между пленкой и опорой (нижнее положение).

Сварка с применением прокладок позволяет повысить прочность соединения почти в два раза. Сварные швы при этом имеют гладкую поверхность и прозрачны.

На качество соединения существенное влияние оказывает не только место расположения, но и материал прокладки. В качестве прокладок используются целлофан, фторопласт-4, ПЭТФ-пленка, бумага.

В случаях, когда нежелательно применять прокладку, привариваемую к пленке в зоне сварки, следует применять материалы, которые, обеспечивая наибольшую прочность сварного соединения,

легко отделяются от шва после сварки. Этим требованиям отвечают прокладки из бумаги толщиной 70–75 мкм, обеспечивающие прочность соединения, равную 55–60% прочности основного материала. Применение бумаги, имеющей пропитку, кальки или парафинированной оберточной бумаги нежелательно, так как они прилипают к свариваемой пленке, и при их удалении возможно повреждение соединения.

Значительное влияние на свариваемость полимерных пленок оказывают материал и геометрические размеры опоры, на которой размещаются пленки.

Опоры ультразвуковых сварочных машин подразделяют на активные, отражающие ультразвуковые колебания, и пассивные, поглощающие энергию колебаний. Для изготовления активных опор обычно используют материалы, обладающие хорошими прочностными и акустическими свойствами.

В качестве таких материалов применяют алюминиевые Д16Т и титановые ВТ1 сплавы, а также стали Ст3 и Ст45 [3, 7]. Однако предпочтение следует отдавать опорам из Ст3, так как акустическое сопротивление этой стали больше отличается от акустического сопротивления свариваемой пленки, чем сопротивление названных сплавов. Это обуславливает большую величину энергии, отражающейся от опоры и возвращающейся в пленки. При сварке на пассивных опорах, выполненных из дерева или резины, даже на очень малой скорости перемещения пленки под волноводом ($V_{св} = 0,01$ м/с) прочность соединения получается низкой.

Выводы

1. Рассмотрено влияние теплового режима ультразвуковой сварки на остаточную толщину сварного шва полимерных пленок при высокой производительности процесса и отсутствии деструкции свариваемых пленок.

2. Приведена кинетика образования сварных соединений околошовной зоны полимерных пленок, полученных при различных значениях сварочного статического давления, амплитуды колебаний волновода и скорости ультразвуковой сварки.

3. Для повышения прочности и качества сварного шва, а также для уменьшения теплоотвода в волновод и опору рекомендовано применять теплоизоляционные прокладки из целлофана или бумаги.

4. Загрязненность свариваемых поверхностей жидкими или сыпучими продуктами не влияет на свариваемость и прочность сварных соединений.

Литература

1. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Технические свойства полимерных материалов. Санкт-Петербург: Профессия, 2005. 235с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
3. Волков С.С. Сварка и склеивание полимерных материалов: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 376 с.
4. Волков С.С., Черняк Б.Я. Сварка пластмасс ультразвуком. М.: Химия, 1986. 256 с.
5. Мозговой И.В. Основы технологии ультразвуковой сварки полимеров: Учебное пособие. Изд-во Красноярского ГТУ, 1991. 280 с.
6. Волков С.С. Распределение мощности в ультразвуковой сварочной системе при сварке полимерных пленок // Сварочное производство. 2012. №10. С. 42–46.
7. Волков С.С., Бигус Г.А., Ремизов А.Л. Применение пьезокерамических преобразователей для ультразвуковой сварки полимерных пленок // Сварка и диагностика. 2016. №2. С. 53–57.

ПАМЯТИ ЮРИЯ МИХАЙЛОВИЧА ЛУЖКОВА



Не стало Юрия Михайловича Лужкова, человека, для которого наша отрасль была совсем не чужой.

Для многих членов редколлегии журнала «Пластические массы», которые знали Юрия Михайловича и работали с ним многие годы в Минхимпроме, его смерть – это живая личная боль. Поэтому мы решили не печатать единый некролог, а собрать прощальные слова членов редколлегии, сохраняющих огромную благодарность Юрию Михайловичу и личную память о нём.

С особым чувством вспоминают Юрия Михайловича бывшие и нынешние сотрудники московского Института пластмасс, ведь именно ему институт обязан своим сегодняшним существованием, и недаром исторический момент спасения НИИПМ отмечен почти во всех прощальных заметках-воспоминаниях.

Светлая память другу и коллеге.

Памяти товарища

Последняя моя памятная встреча с Юрием Михайловичем произошла на собрании ветеранов МИНХИМПРОМа в здании московской мэрии.

Для меня всегда он был товарищем, а не начальником. Мы начинали свою производственную деятельность в одном школьном здании Института пластмасс. Он на втором этаже, а я на первом. Затем он перебрался в министерство, и я постоянно ходил к нему за деньгами для конструкторов, которые разрабатывали приборы для испытания пластмасс. Я бывал у него дома, в одноподъездной блочной девятиэтажке вблизи Кусковского химзавода. Кроме того, мне довелось быть свидетелем того, как министр химии Ю.А. Беспалов «передавал» Ю.М. Лужкову Б.Н. Ельцину. У Ельцина было всего два требования – чтобы уровень был не ниже члена коллегии министерства и кандидат был депутатом Моссовета. Этим требованиям отвечал только один человек – Юрий Михайлович Лужков. С грустью провожали мы Юрия Михайловича в заместители к

Г.Х. Попову. Но когда выяснилось, что мэр должен не только говорить, но и работать, опять – этим требованиям отвечал только Лужков. Те 18 лет, которые он провёл на посту мэра Москвы, он сохранил верность своим товарищам по МИНХИМПРОМу, всегда, как мог, помогал, что ярко проявилось в судьбе Института пластмасс, который он выкупил у Ходорковского. Когда я перешёл работать в Группу «ПОЛИПЛАСТИК», мы пригласили Юрия Михайловича посмотреть наше производство, и он приехал. Сотрудникам ПОЛИПЛАСТИКа хорошо запомнился этот визит, ведь не так уж часто высокое руководство выказывает не просто искренний интерес к предприятию, но и высокую компетентность.

Светлая тебе память.

*В.В. Коврига
д.т.н., профессор,*

*титულный редактор журнала «Пластические массы»
директор по науке и развитию ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО»*

После приватизации «Института Пластмасс» через посреднические фирмы контрольный пакет организации оказался у печально знаменитого «Менатеха», руководителя которого, не выполнив условия по вложению средств в инвестпроект, решили изменить устав предприятия с последующей его перепродажей. Начались массовые сокращения сотрудников, уничтожение лабораторного оборудования, освобождение помещений под сдачу в аренду цехов и лабораторий.

Старые кадровые сотрудники НИИПМ им. Петрова обратились к начинавшему свою трудовую биографию в институте мэру Ю.М. Лужкову с просьбой, чтобы город выкупил акции института у «Менатеха».

В 1998 году Ю.М. Лужков взял на себя ответственность за судьбу Института, поручил городу выкупить контрольный пакет акций у сотрудников Института и «Менатеха».

В дальнейшем неоднократно бывал на предприятии, общался с его руководителями и сотрудниками, помогая организации наладить взаимоотношения с городскими и государственными структурами.

Спасибо Юрию Михайловичу за спасение Института пластмасс!

*П.А. Астахов
член редколлегии журнала «Пластические массы»
генеральный директор ООО «Суперпласт»*

Ушел из жизни Юрий Михайлович Лужков. Неожиданная и нелепая смерть человека и Гражданина России с большой буквы. Все его знают как мэра Москвы, который в самое трудное время много сделал для города. Он захотел и сумел сделать для малоимущих московских пенсионеров неоценимые льготы по пенсиям и городскому транспорту. Но мы знаем Юрия Михайловича ещё раньше, когда он работал в системе Минхимпрома СССР. Уже в то время он вызывал глубокое уважение своей компетентностью и удивительными деловыми качествами. Мне довольно часто приходилось с ним встречаться по служебным делам. Вспоминается, как при его непосредственном участии удалось осуществить производство опытной партии пластометров Канавца для отечественной промышленности переработки пластмасс. Юрий Михайлович занимал в то время должность генерального директора института «Химвтоматика». В Тульском филиале этого института была выпущена опытная партия этих приборов, в то время единственных

в мире. Впоследствии, когда он работал начальником управления по науке и технике Минхимпрома СССР, мне приходилось общаться с ним по вопросам научно-технической тематики в переработке пластмасс. Удивительно быстро он вникал в новую для него область знаний, и мне всегда импонировала его способность выслушивать доводы оппонента, с которыми он часто соглашался. А его работоспособность в то время была просто удивительной. Такое впечатление, что он последним уходил вечером из Минхимпрома. Эти качества, его кругозор, удивительное чувство гражданской ответственности позволили ему завоевать глубокое уважение и признательность не только москвичей, но и граждан за пределами Москвы.

*В.В. Абрамов
д.т.н., профессор,*

*Заместитель главного редактора журнала «Пластические массы»
Заместитель председателя Объединения переработчиков пластмасс*

Юрий Михайлович Лужков – мэр нашей столицы. Вершина его карьеры, его Эверест. Жизнь соткана из множества эпизодов, которые складываются в свой жизненный путь.

Мне запомнилась наша встреча с Юрием Михайловичем – быстрая, деловая.

Семидесятые годы. Министерство химической промышленности. Министр – легендарный Костандов Леонид Аркадьевич. Юрий Михайлович возглавляет Управление автоматизации.

Кафедра переработки пластмасс МИТХТ им. М.В. Ломоносова остро нуждается в новых приборах – вискозиметрах для оценки текучести полимеров для подготовки инженеров нового поколения.

В письме изложена просьба кафедры. Резолюция: т. Лужкову Ю.М. – оказать содействие.

Юрий Михайлович принял меня в своем кабинете. Встретил с обаятельной широкой улыбкой, рукопожатием. Внимательно выслушал, расспросил о работе кафедры, о подготовке молодых специалистов, трудностях, поинтересовался проблемами. Молодежь – это наше будущее, и надо сделать все возможное для ее обучения, развития и вхождения в жизнь.

Юрий Михайлович быстро связался по телефону с тульским ОКБА, который выпускал вискозиметры ИИРТ, и договорился о выделении кафедре трех приборов. Время беседы – 15 минут.

На следующий день я был в Туле. Через две недели приборы стояли в лаборатории кафедры.

Быстро, энергично, без проволочек был решен вопрос.

Юрий Михайлович перезвонил, поинтересовался – все ли в порядке, пожелал успехов.

Его организаторские способности, энергичная деятельность и высокая человечность всегда вызывали искреннее уважение.

Прошло время, а его образ – энергичного и делового руководителя, доброжелательного и искреннего человека, остаются достойным для подражания примером. Есть у кого учиться!

*И.Д. Симонов-Емельянов
д.т.н., профессор,*

*Заместитель главного редактора журнала «Пластические массы»
Заведующий кафедрой химии и технологии переработки
пластмасс и полимерных композитов МИРЭА*

«ЮРА, ВЫРУЧАЙ!»

В 1997 году НИИПМ им. Г.С. Петрова попал в руки «эффективных менеджеров» из банка «Менатеп».

Результаты для института были плачевные – уволились многие наиболее активные сотрудники, институт потерял один из своих лабораторных корпусов. Лифты не работали, отопления почти не было, зарплату задерживали – в общем, новые хозяева во всю «экономили деньги» и обирали институт.

К счастью, почти уволенный начальник одной из лабораторий института Пётр Сергеевич Иванов решил обратиться к Юрию Михайловичу Лужкову, которого он много лет знал по совместной работе, и который в начале своей трудовой деятельности (в 50–60-е годы XX века) работал инженером по КИПиА в НИИПМ.

Через секретаря Мэру Москвы была передана рукописная записка: «Юра, выручай! Петя». И Юрий Михайлович на нее среагировал. Он кардинально изменил ситуацию – выкупил институт у структур Ходорковского, организовал заказы по важным для Москвы направлениям, связанным с пластмассами – в общем, тогда именно Лужков спас наше научное предприятие от гибели.

Сотрудники АО «Институт пластмасс» скорбят по своему ушедшему коллеге и никогда не забудут того, что он для них сделал.

Вечная память Юрию Михайловичу!

*Т.И. Андреева
д.т.н.*

*Заместитель главного редактора журнала «Пластические массы»
Временный генеральный директор
Института пластмасс им. Г.С. Петрова*