



Юбилей		
◇ Мирону Исааковичу Гориловскому – 60. <i>Поздравляем!</i>	3	
Структура и свойства		
◇ Параметры разных типов структур и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе полисульфона со стекловолокном. А.Б. Баранов, И.Д. Симонов-Емельянов, Т.И. Андреева	4	
◇ Исследование структуры и свойств наноструктурных полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Шахобутдинов, Н.Д. Карева, С.М. Югай, А.А. Атаханов, С.Ш. Рашидова	8	
Синтез и технология полимеров		
◇ S-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматы – пластификаторы поливинилхлоридной композиции. Н.А. Алекперов, А.Т. Оруджева, И.А. Исмаилов, Х.А. Мамедова, А.Х. Керимов	12	
Сырьё и вспомогательные материалы		
◇ Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов. К.В. Шириин, П.В. Корниенко, И.А. Шалагинова, Э.Х. Фаттахова, И.В. Жаринов	15	
◇ Физико-механические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе талька и модифицированного полиэтилена низкой плотности. Р.В. Курбанова	19	
◇ Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена. Н.Ф. Майникова, А.Ю. Ярмизина, Д.В. Трофимов, Н.В. Костромина, Т.П. Кравченко, К.А. Яковлева	23	
◇ Влияние модифицированного акриламидом Na ⁺ -монтмориллонита на структуру и свойства полипропилена. М.Б. Бегиева, Д.Б. Амишкова, Л.Р. Паштова, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев	26	
◇ Адсорбционные и диэлектрические свойства природного композиционного полимера древесины. В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова	30	
◇ Исследование влияния пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикутов. Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Фаткуллин, Ф.И. Афанасьев, Л.Б. Степанова, А.А. Исламутдинова		33
Анализ и методы расчёта		
◇ Использование методов оценки сопротивления раздиру при технологических исследованиях. А.С. Васильева, В.В. Коврига		37
Переработка		
◇ Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН TM : переработка и применение. А.В. Саморядов, Е.В. Калугина, В.В. Битт		42
◇ Исследование характера стружкообразования при точении термопластов. О.Ю. Еренков		46
Применение		
◇ Закономерности образования утолщения в зоне скругленного угла композитных деталей, формуемых методом вакуумной инфузии на оснастках негативного типа. В.В. Соколов, М.Г. Леванова, Е.В. Жукова, П.Ю. Антипов, О.А. Голишев, С.В. Долинский		49
◇ Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования. Д.И. Коган, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, Е.И. Голиков, И.А. Шарова, Ю.А. Баторова		52
Обзоры		
◇ Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор). Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев		55
◇ Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью. М.С. Клебанов		60
Памяти товарища		
◇ Степан Степанович Песецкий. 1949–2020.		64

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 14.05.2020 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО РПК «Типография МАКЦЕНТР» www.maczdat.ru

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60х90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 298

e-mail: info@macizdat.ru

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



Поздравление юбиляру!

4 апреля исполнилось 60 лет генеральному директору ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», члену редколлегии журнала «Пластические массы» Мирону Исааковичу Гориловскому.

М.И. Гориловский начал работу в химической промышленности сразу после окончания с отличием Московского института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по специальности «Синтез полимеров». Начало его деятельности в 1982 году было связано с работой в научно-производственном объединении «Нордпласт» и институте композиционных наполненных полимерных материалов. После включения НИИ «Композит» в состав НИИПМ им. Г.С. Петрова М.И. Гориловский продолжал работать по композиционной тематике вплоть до 1991 года, когда вместе с коллегами по работе организовал научно-производственное предприятие «Полипластик».

Первоначально профилем «Полипластика» были только композиционные материалы, но в конце 1990-х годов возникло трубное направление. За эти 20 с лишним лет усилиями М.И. Гориловского была фактически создана вновь трубная подотрасль. Сейчас в составе Группы ПОЛИПЛАСТИК работают 12 предприятий трубного профиля, расположенных в разных регионах России, в Белоруссии и Казахстане. Они выпускают практически все виды современных труб – напорные трубы диаметром от 20 мм до 1600 мм, безнапорные трубы диаметром до 3 м, трубы из поливинилхлорида, трубы из сшитого полиэтилена для тепловых сетей, трубы для прокладки кабелей, а также огромное количество фасонных изделий – тройников, отводов и крупноформатных изделий в виде колодцев. Ассортимент трубной продукции расширяется ежегодно и создается в рамках эффективной кооперации с предприятиями других компаний.

Одновременно в Группе ПОЛИПЛАСТИК продолжает развиваться и направление, связанное с созданием и производством композиционных материалов самого разного назначения – конструкционных, антифрикционных, материалов пониженной горючести и многих других.

Разработка и внедрение новых видов продукции требует тщательной научной, технологической и технической проработки. В Группе создан и работает научно-исследовательский институт, фактически являющийся профильным отраслевым НИИ.

Такой объём научно-исследовательских и технологических работ удалось выполнить только благодаря созданию эффективно работающего коллектива специалистов, в чём несомненная заслуга генерального директора группы.

Редакция журнала «Пластические массы» желает Мирону Исааковичу дальнейших творческих успехов, здоровья и сохранения набранных темпов созидания.

Параметры разных типов структур и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе полисульфона со стекловолокном

Parameters of different types of structures and physical-mechanical characteristics of composites based on domestic polysulfone

А.Б. БАРАНОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Т.И. АНДРЕЕВА

A.B. BARANOV, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, T.I. ANDREEVA

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

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies)

qsefdesx@gmail.com

В статье впервые рассмотрены вопросы построения структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на примере стеклонаполненных композитов на основе полисульфона отечественной марки ПСФ-190 с учетом обобщенных параметров дисперсной структуры и их классификации по структурному принципу.

Впервые установлено, что комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ определяется структурой и обобщенными параметрами. Приведены зависимости физико-механических характеристик ДНПКМ от обобщенного параметра дисперсной структуры (Θ) и установлено, что для средне-наполненных дисперсных систем ($\Theta = 0,60\text{--}0,45$ об.д.) в ДНПКМ при содержании короткого стеклянного волокна $0,14\text{--}0,18$ об.д. достигаются максимальные физико-механические характеристики. Разработаны составы отечественных стеклонаполненных полимерных композиционных материалов на основе отечественного ПСФ-190 с заданными типами решеток, структур и обобщенными параметрами, которые по комплексу эксплуатационных свойств практически не уступают зарубежным аналогам.

Ключевые слова: термопласты, полисульфон, композиционные материалы, эксплуатационные характеристики, обобщенные параметры структуры

Using the glass-filled composites based on polysulfone domestic brand PSF-190 as an example, the problems of constructing of structure of dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM) are considered for the first time. The generalized parameters of disperse structures and their classification according to the structural principle are taken into account.

It was established for the first time that the complex of physical-mechanical characteristics of DFPCM based on PSF-190 + glass fiber is determined by the structure, type of lattice, packaging, and generalized parameters. The dependences of the physico-mechanical characteristics of DFPCM on the generalized parameter of the dispersed structure (Θ) are given. It has been established that for medium-filled disperse systems ($\Theta = 0,60\text{--}0,45$ v.f.) maximum physico-mechanical characteristics of the DFPCM are achieved at a content of short glass fiber of $0,14\text{--}0,18$ v.f.

The compositions of domestic glass-filled polymeric composite materials based on domestic PSF-190 with specified types of lattices, structures and generalized parameters, which are practically not inferior to foreign analogues by a set of operational properties, have been developed.

Keywords: thermoplastics, polysulfone, composite materials, performance characteristics, generalized structure parameters

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-4-7

Полисульфоны (ПСФ) являются аморфными термопластичными материалами конструкционного назначения с высокими теплофизическими и диэлектрическими свойствами, отечественная технология производства которых разработана в АО «Институт пластмасс» (г. Москва).

Для повышения комплекса физико-механических и улучшения электрофизических характеристик в теплоустойкие полимеры класса полисульфонов (ПСФ) вводят волокнистые наполнители разной природы, что позволяет существенно расширить их марочный ассортимент и области применения.

Комплекс физико-механических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) определяет их структура и ее параметры, которые рассматриваются с позиций теории построения решеток и упаковок дисперсной фазы (модель Шкловского – Де Жена) [1], а также описания в терминах обобщенных параметров при делении полимерной матрицы на три функциональные составляющие в монолитных полимерных дисперсиях [2].

В настоящей статье впервые приводятся данные по исследованию физико-механических свойств стеклонаполненных полимерных материалов на основе отечественной марки ПСФ-190 с

разными типами структур, составы которых рассчитаны с учетом обобщенных параметров на основе классификации ДНПКМ по структурному принципу [3].

Обобщенные параметры структуры ДНПКМ учитывают не только содержание дисперсной фазы наполнителя, а также упаковку (φ_m), размер (d) и форму (k_e) частиц, что позволяет получать более корректные зависимости свойств от структуры и состава композитов, а также сравнивать разные композиционные материалы между собой.

В качестве объектов исследования были выбраны: отечественный полисульфон марки ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс») с молекулярной массой 71000 г/моль, характеристической вязкостью $0,43$ дл/г, ПТР – 10 г/10 мин [4] и ДНПКМ на его основе со стекловолокном (ПСФ-190 + СВ).

В качестве наполнителя использовали стеклоровинг фирмы Owens corning марки EC17-1200 (США) с линейной плотностью 2180 текс, диаметром элементарной нити 13 мкм и количеством нитей в ровинге ~ 360 шт.

Содержание наполнителя (короткие стеклянные волокна) для введения в ПСФ-190 рассчитывали, исходя из создания ДНПКМ с разными типами структур, согласно классификации дисперсных

систем по структурному принципу: разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС).

Содержание СВ в ДНПКМ на основе ПСФ-190 с разной структурной организацией составило: для разбавленных систем – 0,09 об.д.; для низко-наполненных – 0,135 об.д.; для средне-наполненных – 0,185, 0,21 и 0,25 об.д.; для высоконаполненных – 0,285 об.д.

Наполнитель вводили в расплав ПСФ в заданную зону экструдера по непрерывной схеме при 310°C, регулируя его содержание в ДНПКМ путем изменения скорости подачи стеклянного волокна. В экструдере происходит дробление непрерывных волокон до дисперсного состояния. Экспериментально была определена длина стеклянного волокна ~ 350 мкм, что превышает его критическую длину в ПСФ-190 (~ 220 мкм).

Для дробленого стеклянного волокна по известной методике [5] было определено значение его максимальной упаковки (параметр φ_m), равное 0,36 об.д., что позволяет проводить расчеты по структурообразованию дисперсных систем при варьировании содержания дисперсной фазы.

Из полученных композиций отливали стандартные образцы на литьевой машине фирмы Arburg 320 K при температуре расплава 300–330°C, давлении впрыска ~ 160 МПа, давлении подпитки ~ 95 МПа, температуре формы ~ 150°C и времени цикла ~ 20 с.

Для оценки комплекса эксплуатационных свойств ПСФ-190 и стеклонаполненных ДНПКМ на его основе были проведены физико-механические, теплофизические и электрофизические испытания.

Деформационно-прочностные характеристики и модуль упругости при растяжении и изгибе образцов полисульфона и ДНПКМ на его основе определяли согласно ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550 на универсальной машине фирмы Zwick/Roell Z020.

Относительное удлинение при растяжении измеряли с помощью экстензометра Multitens фирмы Zwick/Roell. Образцы испытывали при постоянной скорости перемещения подвижного зажима ~ 25 мм/мин.

Температуру изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа по ISO 75 определяли на приборе Zwick/Roell HDT/Vicat S при скорости повышения температуры 120°C/час. Диэлектрическую прочность, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость измеряли на модифицированном измерителе добротности BM 560.

Результаты и обсуждение

Впервые в работе приводятся экспериментальные данные для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов разных типов структур (РС, ННС, СНС, ВНС), представленные в обобщенных параметрах, которые учитывают не только содержание дисперсной фазы, а также упаковку, размер и форму частиц, что позволяет проводить их сравнение с другими ДНПКМ.

На рисунке 1 представлена зависимость разрушающего напряжения при растяжении (ГОСТ 11262) для ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (φ_n) и обобщенного параметра Θ .

На рис. 1–4(б) представлены области ДНПКМ с разными типами структур – РС, ННС, СНС и ВНС – и соответствующие им характеристики материала.

На рис. 1 показано, что при формировании структуры средне-наполненных систем типа СНС-1 с $\Theta = 0,60–0,45$ об.д. достигаются максимальные значения разрушающего напряжения при растяжении – 115 МПа – и значение прочности возрастает ~ в 2 раза. Дальнейшее увеличение содержания коротких стеклянных волокон и уменьшение обобщенного параметра до $\Theta \approx 0,30$ об.д., т.е. в области средне-наполненных систем с пределом текучести (СНС-2), прочность при растяжении практически сохраняется на постоянном уровне. Только после перехода ДНПКМ к высоконаполненным системам (ВНС) с $\Theta \leq 0,20$ об.д. наблюдается резкое уменьшение значения прочности до ~ 70 МПа (в 1,5 раза).

На рис. 2 представлена зависимость изгибающего напряжения при разрушении (ГОСТ 4846-71) ДНПКМ на основе ПСФ-190 от содержания СВ и обобщенного параметра Θ .

Аналогичные результаты получены при исследовании ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ на изгиб. Установлено (рис. 2), что разрушающее напряжение при изгибе ДНПКМ в области средне-наполненных систем (СНС-1 и СНС-2) с $0,60 \geq \Theta \geq 0,30$ об.д. достигает

своего максимального значения ~ 160 МПа, при этом прочность при изгибе возрастает в ~ 2 раза. При переходе ДНПКМ к высоконаполненным системам (ВНС) с $\Theta \leq 0,20$ об.д. прочность при изгибе резко снижается до 95 МПа (в ~ 1,4 раза).

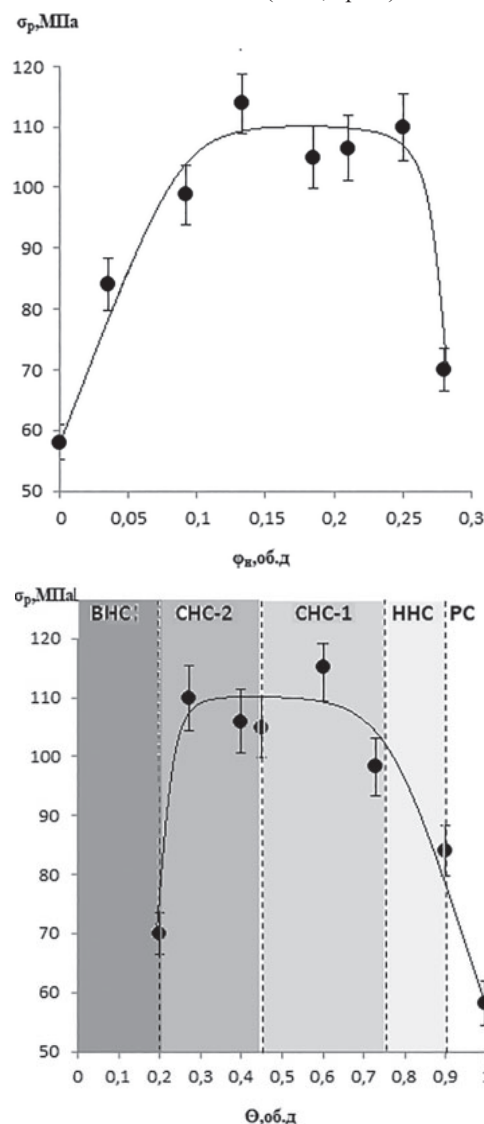


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Для стеклонаполненных ДНПКМ на основе ПСФ-190 с содержанием коротких стеклянных волокон до $\varphi_n = 0,25$ об.д. модуль упругости при растяжении и изгибе возрастает ~ в 6–7 раз и описывается линейной функцией:

$$E_p = 4,9 \cdot 10^3 \varphi_n + 2300$$

$$E_{изг} = 4,7 \cdot 10^3 \varphi_n + 2200$$

На рис. 3 приведена зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) для ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (φ_n) и обобщенного параметра Θ .

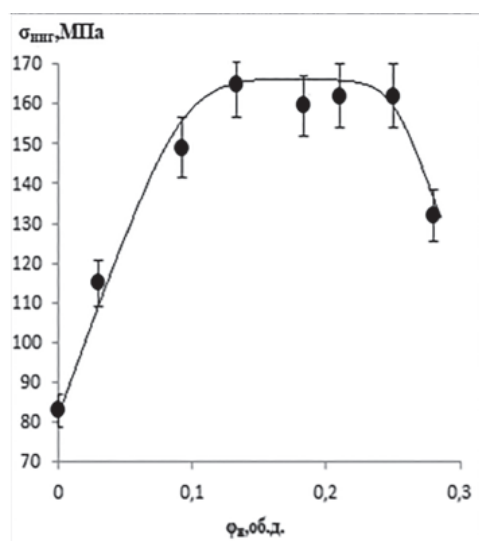
На кривой рис. 3 можно выделить три характерные области: 1 – структура относится к РС и ННС ($\Theta \geq 0,75$ об.д.); 2 – переходная область со структурой СНС-1 (до предела текучести) с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д. и 3 – структура СНС-2 (с пределом текучести) и ВНС ($\Theta \geq 0,45 – 0,20$ об.д.)

Резкое снижение деформации ДНПКМ происходит в 1 – области РС и ННС – с 10 до 2,5% (в 4 раза). При увеличении содержания стеклянных волокон более 0,1 об.д. и уменьшении обобщенного параметра Θ до 0,45 об.д. (2 – область) деформация дисперсной СНС снижается с 2,5 до 1,0%, и при переходе к СНС-2 и высоконаполненным системам она продолжает уменьшаться до 0,5%.

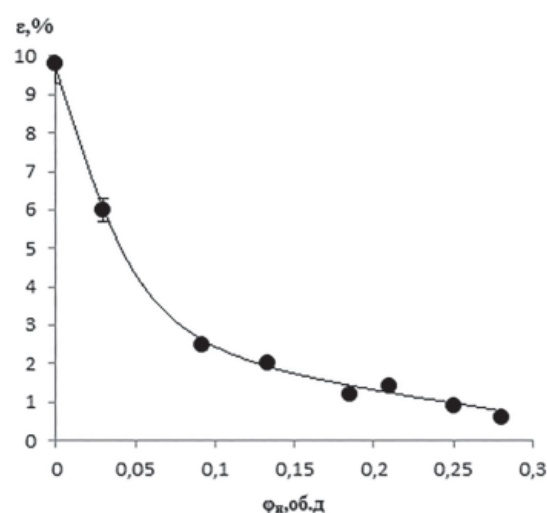
Теплостойкость и работоспособность ДНПКМ при повышенных температурах можно определить по зависимости температуры при трехточечном изгибе под постоянной нагрузкой 1,8 МПа от содержания СВ.

Таблица 1. Эксплуатационные характеристики стеклонаполненных ДНПКМ на основе ПСФ + СВ.

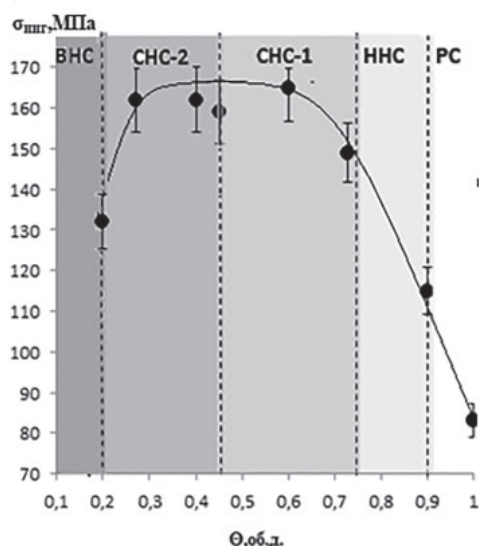
Характеристики	ПСФ-190	ПСФ-190 + 4 об.% СВ (9 масс.%)	ПСФ-190 + 9 об.% СВ (22 масс.%)	ПСФ-190 + 13,5 об.% СВ (32 масс.%)	ПСФ-190 + 18,5 об.% СВ (43 масс.%)	ПСФ-190 + 21 об.% СВ (50 масс.%)	ПСФ-190 + 25 об.% СВ (60 масс.%)	Udel GF-120 8 об.% СВ (20 масс.%)	Udel GF-130 13 об.% СВ (30 масс.%)
Физико-механические									
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	55	85	95	115	105	105	110	95	105
Модуль упругости при растяжении, МПа	2600	4100	6300	9200	12000	11000	15000	6000	7000
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	80	115	150	165	155	160	160	150	155
Модуль упругости при изгибе, МПа	-	4100	6500	8200	13000	10000	14500	5500	7500
Относительное удлинение при разрыве, %	10	4,5	3	2	1	1	1,0	3	2
Электрофизические									
Электрическая прочность, кВ/мм	24	24	23	23	23	23	23	19	19
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,0062	0,0038	0,0036	0,0051	0,0055	0,0052	0,0036	-	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	-	3,2	3,6	4,0	3,8	4,4	3,6	3,3	3,5
Теплофизические									
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа, °С	163	174	181	182	181	180	182	180	181



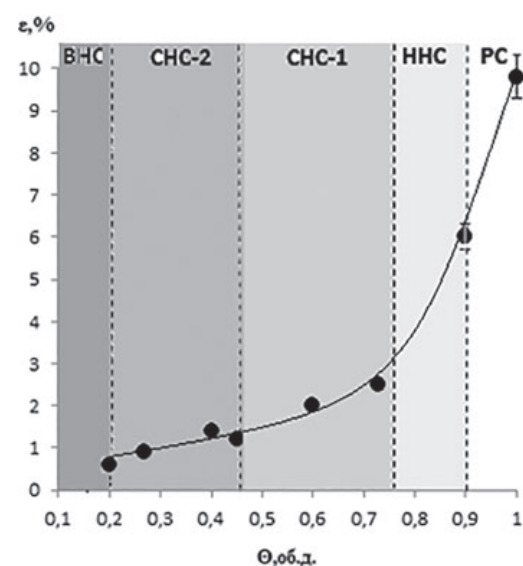
а



а



б



б

Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

На рис. 4 приведена зависимость температуры трехточечного изгиба под нагрузкой 1,8 МПа ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

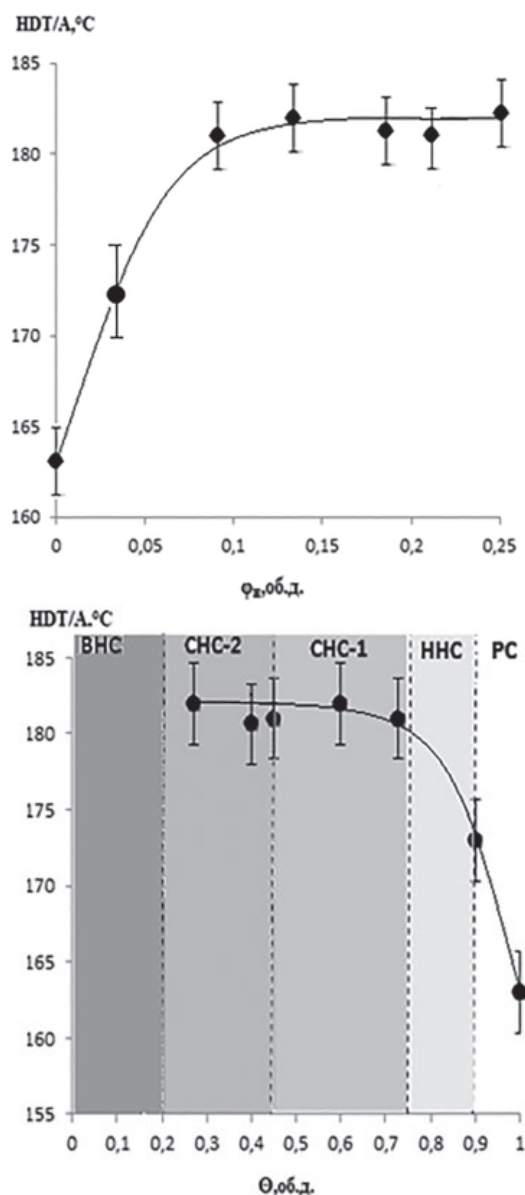


Рис. 4. Зависимость температуры изгиба под нагрузкой 1,8 МПа ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Температура изгиба под нагрузкой при переходе ДНПКМ от РС, ННС ($\Theta \leq 0,90$ об.д.) к СНС-1 ($\Theta \leq 0,75$ об.д.) повышается с 163 до 183°C (на 20°C), а затем практически не изменяется при формировании структуры СНС-2 (с пределом текучести) и ВНС с $\Theta \leq 0,45-0,20$ об.д.

В таблице 1 представлены характеристики литевых стеклонаполненных ДНПКМ на основе полисульфона марки ПСФ-190, а также зарубежных аналогов – стеклонаполненные ПСФ марок Udel GF-120 и GF-130 (Solvay, Бельгия).

Из проведенных исследований и построения зависимостей свойств ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от обобщенного параметра Θ , учитывающих классификацию дисперсных систем по структурному принципу и типы структур, следует, что максимальные физико-механические, электрофизические и теплофизические характеристики достигаются при формировании средне-наполненных систем (СНС-1 и СНС-2) с $\Theta \approx 0,60-0,45$ об.д. и содержании короткого стекловолокна $\phi_n = 13,5-18,5$ об.% при его максимальной упаковке – $\phi_m = 0,36$ об.д.

Разработанные отечественные ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ практически не уступают по своим характеристикам зарубежным аналогам (таблица 1).

Алгоритм создания ДНПКМ с заданными свойствами на основе полимерных матриц разной природы с коротким стекловолокном представлен ниже:

- экспериментально по известным методикам для конкретного дисперсного наполнителя – короткого стекловолокна (СВ) – определяют параметр максимальной упаковки – ϕ_m об.д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям) [4];
- определяют тип оптимальной структуры (СНС) и, соответственно, обобщенный параметр $\Theta = 0,60-0,45$ об.д.;
- по установленному значению обобщенного параметра Θ при известном параметре ϕ_m для исследуемого наполнителя рассчитывают содержание наполнителя в объемных единицах ($\phi_{об.н.}$ об.д.) из формулы:

$$\Theta = (\phi_m - \phi_n) / \phi_m$$

- определяют содержание ($\phi_{масс. н.}$) дисперсного наполнителя (СВ) при известной плотности волокна (ρ_n) и полимерной матрицы (ρ_p) в массовых единицах (масс.д. или масс.%) по соотношению:

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

- проектирование состава ДНПКМ с заданным типом структуры (РС, ННС, СНС и ВНС) и обобщенным параметром Θ – по рассчитанному значению содержания наполнителя (ϕ_n) определяют объемную долю полимерной матрицы (ϕ_p): $\phi_p = 1 - \phi_n$.

Можно решить и обратную задачу: при известном содержании дисперсного наполнителя в ДНПКМ в массовых единицах следует провести пересчет на объемные единицы по формуле:

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

затем определить максимальную упаковку дисперсного наполнителя (ϕ_m), рассчитать значение обобщенного параметра Θ и определить тип дисперсной структуры.

Таким образом, в рамках программы импортозамещения разработаны новые стеклонаполненные полимерные композиционные материалы на основе отечественного ПСФ-190, по свойствам не уступающие зарубежным аналогам, структура которых оптимизирована и построена с учетом обобщенных параметров и классификации ДНПКМ по структурному принципу.

Литература

1. Эфрос А.Л. / Физика и геометрия распорядка // М.: Наука, 1982. с. 209–218.
2. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов. // Пластические массы, 2015, № 9–10, С. 29–36.
3. Баранов А.Б., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В. Влияние реологических добавок на текучесть расплавов полисульфона. Пластические массы, 2017, №3–4, С. 40–42.
4. Баранов А.Б., Пексимов О.Е. и др. / Исследования технологических характеристик материалов на основе полисульфона // Тонкие химические технологии, 2016, том 11, №5, С. 87–90.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. и др. / Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. // Москва, 2014, С.75–80.
6. Трофимов А.Н., Зарубина А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. / Структур, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков // Пластические массы, 2014, №11–12, С. 3–9.

Исследование структуры и свойств наноструктурных полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида

Investigation of structure and properties of nanostructured polymer mixtures based on polyethylene and polyvinyl chloride

Н.Ш. АШУРОВ, С.Ш. ШАХОБУТДИНОВ, Н.Д. КАРЕВА,

С.М. ЮГАЙ, А.А. АТАХАНОВ, С.Ш. РАШИДОВА

N.SH. ASHUROV, S.SH. SHANOBUTDINOV, N.D. KAREVA,

S.M. YUGAY, A.A. ATAKHANOV, S.SH. RASHIDOVA

Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан

Institute of polymer chemistry and physics, Uzbekistan

a-atakhonov@yandex.ru

Методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии исследованы структура, морфология, физико-механические свойства наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Изучено влияние способа получения и соотношения ПЭ/ПВХ на упруго-прочностные свойства. Найдено, что включение в состав композиции компатибилизатора (блок сополимера ПЭ с ПВХ) улучшает совместимость составляющих компонентов и свойства полученных композиций.

Ключевые слова: полимер-полимерные смеси, наноструктура, наночастицы, формирование, структура, упруго-прочностные свойства.

The structure, morphology, and physical and mechanical properties of nanostructured polymer-polymer mixtures based on polyethylene and polyvinyl chloride have been studied using IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis, optical and atomic force microscopy. The influence of the production method and the PE/PVC ratio on the elastic-strength properties of the composition is studied. It was found that the inclusion of a compatibilizer (block copolymer of PE with PVC) in the composition improves the compatibility of constituent components and the properties of the resulting compositions.

Keywords: polymer-polymer mixtures, nanostructure, nanoparticles, formation, structure, elastic properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-8-11

Полимерные материалы довольно широко используются в различных областях техники, в связи с чем к ним предъявляются все более высокие эксплуатационные требования. Получаемые в промышленности крупнотоннажные полимеры обладают уникальными физико-механическими свойствами, но, как показывает практика, они оказываются не всегда достаточными для решения многих вопросов по улучшению их конструкционных характеристик. Экономически нецелесообразно под каждые новые эксплуатационные требования осуществлять промышленный синтез различных типов полимеров, удовлетворяющих этим условиям. Поэтому на современном этапе стратегия создания полимерной композиции преимущественно направлена на совершенствование методов их модификации [1–3].

Смеси полиолефинов с термопластами очень интересны не только с научной точки зрения, но и также благодаря возможности их практического применения. Однако несмотря на то, что смешение полимеров является привлекательным с точки зрения получения новых материалов, большинство полимерных смесей являются несовместимыми. Это является причиной трудностей процессов переработки и ухудшения эксплуатационных свойств таких полимерных смесей.

Прямое смешение поливинилхлорида и полиолефинов приводит к формированию несовместимых смесей, которые обладают слабым комплексом свойств. В то же время совмещения компонентов можно достичь за счет введения в несовместимые бинарные системы третьего компонента, который легко взаимодействует химически с одной из фаз и физически взаимодействует с другой [1, 4, 5].

В литературе [6] достаточно подробно описаны механизмы разделения на фазы в смесях полимеров (образование и рост зародышей), пути регулирования кинетики разделения на фазы и соответствующие им фазовые морфологии. В результате фазового

разделения смеси могут характеризоваться различной морфологией – это и диспергирование одной фазы в матрице другой фазы, это и взаимопроникающие сетки и др., которые и определяют основные свойства смесей полимеров и области их применения.

Целью данной работы является исследование структуры, морфологии и физико-механических свойств наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) современными физическими методами исследований.

Экспериментальная часть

Объектами исследований явились полимер-полимерные смеси на основе полиэтилена и поливинилхлорида, при различном соотношении компонентов, полученные двумя способами.

1-й способ. Предварительно проводили малеинизацию ПЭ и аминирование ПВХ, затем их перемешивали и добавляли в количестве от 3 до 15 масс. % при получении полимер-полимерных смесей ПЭ/ПВХ. 2-й способ. Предварительно получили блок-сополимер ПЭ/ПВХ, который добавляли в качестве компатибилизатора в количестве от 3 до 15 масс. % при получении полимер-полимерных смесей ПЭ/ПВХ.

Исследованные образцы получены и представлены сотрудниками лаборатории наноконпозиционных материалов Института химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан.

Для выявления четкой структуры полимерной смеси на основе ПЭ/ПВХ было проведено травление образцов мета-кислотом и циклогексаном (для травления ПВХ)

Структурные исследования проводились методом атомно-силовой микроскопии сканирующим зондовым микроскопом Agilent 5500. В работе применялись кремниевые контилеверы жесткостью 9,5 Н/м с частотой 145 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X, Y составляет – 25 г × 25 мкм, по Z – 1 мкм.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Specord 75 IR в области волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением при 22 кВ и силе тока 16 мА. Физико-механические исследования проводили на разрывной машине ZWISK.

Для оценки предела прочности и модуля упругости полученных полимерных смесей нами приготовлены образцы по ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81. Была получена зависимость напряжения от деформации, по которой определены физико-механические параметры.

Результаты и их обсуждение

Прямое смешение поливинилхлорида и полиолефинов приводит к формированию несовместимых смесей, которые обладают слабым комплексом свойств.

Высокие требования, предъявляемые к новым инженерным материалам, иногда со специфическими свойствами, привели к развитию различных методов модификации полимеров, а именно – в растворе, в процессе полимеризации или в расплаве.

В связи с этим прежде всего следует отметить способ функционализации несмешиваемых полимеров, который создает условия для формирования компатибилизатора непосредственно в процессе получения смеси – перспективный способ реакционного смешения полимеров при создании наноструктурных полимерных смесей.

Были исследованы исходные и функционализированные образцы полиэтилена и поливинилхлорида методом ИК-спектроскопии, а также изучен блок-сополимер, который является компатибилизатором при создании наноструктурных полимерных смесей.

На ИК-спектре исходного ПВХ (рис. 1) имеются характерные полосы поглощения на частотах колебаний 2980, 2920 и 2840 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям молекулярных групп C–H в CH_2 , а при 1420 и 940 см^{-1} соответствуют деформационным и маятниковым колебаниям групп $-\text{CH}_2-$. Полосу поглощения вблизи 1080 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями групп C–C [7]. ИК-спектр аминированного ПВХ существенно отличается от ИК-спектра исходного ПВХ. Поглощение в 1620 см^{-1} соответствует колебаниям групп C=C основной молекулярной цепи ПВХ, при этом наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в области валентных колебаний 580–800 см^{-1} групп C–Cl [8], что свидетельствует об уменьшении этих групп в макромолекуле. Такой результат подтверждает, что в процессе аминирования ПВХ протекают процессы дехлорирования и образования сопряженной молекулярной структуры [9].

Из литературных данных [10] известно, что полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$, совпадают и проявляются в области 3200–3600 см^{-1} . В спектрах интенсивность полосы поглощения в области 3200–3600 см^{-1} увеличивается и наблюдается уширение из-за образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой молекулы воды и групп $>\text{N}-\text{H}$ или $-\text{NH}_2$, которые образовались в результате модификации ПВХ аммиаком.

Появление новых полос поглощения при 1600 см^{-1} и уширение полос поглощения в области 3300–3500 см^{-1} свидетельствуют об образовании $>\text{N}-\text{H}$ и $-\text{NH}_2$ групп в полимере.

В ИК-спектре блок сополимера ПЭ с ПВХ (рис.1д) можно наблюдать полосы поглощения обоих полимеров.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования исходного полиэтилена (рис.1в) показали, что наблюдаются полосы поглощения при 2930 и 2850 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 групп. При 1460 и 700 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, соответствующие ножничным и маятниковым деформационным колебаниям CH_2 групп.

При функционализации ПЭ с малеиновым ангидридом появляются полосы поглощения ангидридных групп при 1850 и 1770 см^{-1} , которые соответствуют литературным данным.

Также был проведен структурный анализ исходных образцов ПЭ и ПВХ методами рентгеноструктурного анализа. Методом рентгеноструктурной дифрактометрии исследована фазовая и надмолекулярная структура ПЭ и ПВХ. В дифрактограммах полиэтилена наблюдаются все характерные рефлексы, которые лежат в области 2θ 15–30°, относящейся к орторомбической сингонии [11]. При функционализации степень кристалличности ПЭ уменьшается.

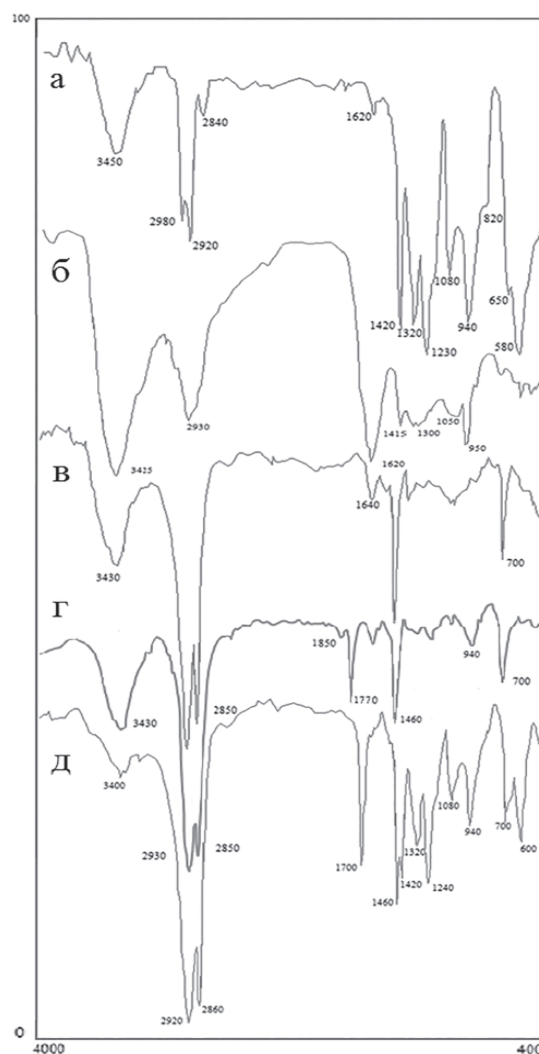


Рис. 1. ИК-спектр а) исходного ПВХ, б) аминированного ПВХ, в) исходного ПЭ, г) маленизированного ПЭ, д) блок-сополимера ПЭ с ПВХ.

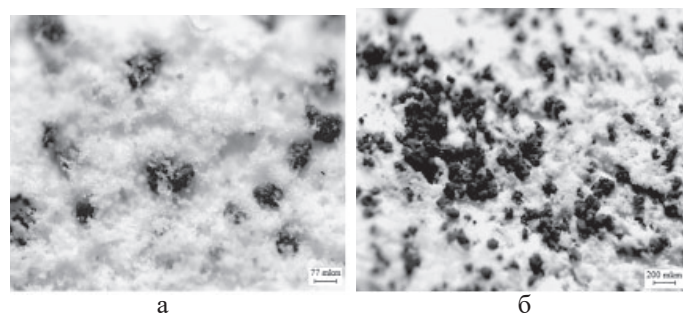


Рис. 2. Оптические снимки травленных образцов полимерных смесей, полученных первым способом (масштаб: а – 1×77 мкм, б – 1×200 мкм).

Как известно из литературных данных, на дифракционной кривой поливинилхлорида имеются два аморфных гало при углах рассеяния 24° и 40° и группа кристаллических пиков над ними [12]. Исследования показали, что в исходном ПВХ наблюдается аморфное гало с максимумом при 24°, но при этом кристаллические пики отсутствуют, что дает возможность судить об аморфности исходного ПВХ.

Получены результаты по проведению избирательного растворения полимерных смесей, полученных первым способом на основе маленизированного ПЭ низкой плотности и аминированного ПВХ.

Как видно из оптических микроскопических исследований наноструктурных полимерных смесей, полученных первым способом, при соотношении компонентов 71/20/9 (ПЭ:ПВХ:компатибилизатор) наблюдается рыхлая структура дисперсной фазы ПВХ белого цвета а также аминированная часть коричневого цвета (рис. 2 а, б).

При содержании аминированного ПВХ 12% от общего веса ПВХ (рис. 3а) и 45% (рис.3б) наблюдается неравномерное распределение дисперсной фазы в структуре полимерных смесей ПЭ/ПВХ.

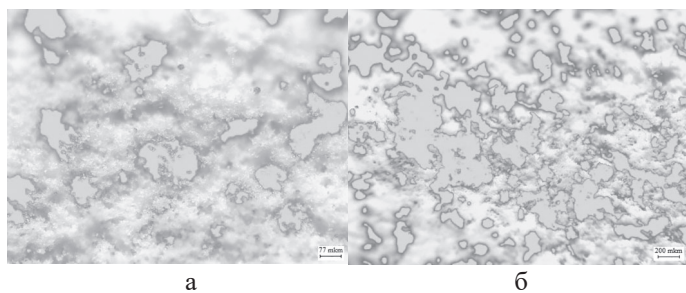


Рис. 3. Определенные соотношения аминированного ПВХ к общему весу ПВХ по оптическим снимкам фракционированных образцов (масштаб: а – 1×77 мкм, б – 1×200 мкм).

Для каждой фракции проведены ИК-спектроскопические исследования и выявлено, что на ИК-спектрах поверхности светло-серого цвета имеются характерные полосы поглощения при частотах колебаний 2980 , 2920 и 2840 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям молекулярных групп C-H в CH_3 группах, а полосы при 1420 и 940 см^{-1} соответствуют деформационным и маятниковым колебаниям групп $-\text{CH}_2-$. Полоса поглощения вблизи 1080 см^{-1} – валентным колебаниям групп C-C [6].

Полоса поглощения при 1620 см^{-1} , которая соответствует колебаниям NH_2 групп и C=C основной молекулярной цепи ПВХ, увеличивается по интенсивности и по ширине. Это показывает, что в макромолекуле ПВХ при аминировании происходит образование сопряженных связей, которые сильно влияют на эксплуатационные свойства полимера. Также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний 580 – 800 см^{-1} групп C-Cl [8–9].

По ИК-спектрам области светло-серого цвета был проведен количественный анализ в программном пакете MathCAD аминизированного ПВХ по пикам хлора, CH и NH_2 групп. Показано, что степень модификации ПВХ с аминными группами составляет 60%.

Полученные полимерные смеси исследованы методом атомно-силовой микроскопии для определения критического количества compatibilizatora, использующегося для предотвращения коалесценции частиц дисперсной фазы ПВХ в ПЭ.

Как показали исследования, наблюдается двухфазная система, то есть в матрице ПЭ видно довольно однородное распределение частиц второго компонента в форме, близкой к сферической, размерами от 100 нм до нескольких микрон (рис. 4). После травления наблюдается также двухфазная композиция, где в матрице ПЭ видны углубления неправильной формы размерами от сотни нанометров до микронного уровня.

Как видно из полученных данных, при добавлении compatibilizatora размеры дисперсных частиц уменьшаются, и они имеют различную форму.

К механическим свойствам полимеров относится комплекс свойств, определяющих их механическое поведение при действии внешних сил. Принципиальные особенности полимерного состояния вещества определяют ряд характерных черт механических свойств полимеров – способность к большому обратимому деформации (высокоэластическое физическое состояние) и релаксационный характер деформации, т.е. зависимость от времени воздействия, а также способность приобретать анизотропию свойств и сохранять её при прекращении воздействия (все химические волокна и пленки находятся в ориентированном состоянии и обладают

ярко выраженной анизотропией структуры и физико-механических свойств).

Для полученных полимерных смесей при различных соотношениях компонентов в присутствии compatibilizatora были оценены упруго-прочностные характеристики. Исследованы механические свойства полученных образцов ПЭ/ПВХ смесей и построена зависимость напряжение/деформация (рис. 5. а, б).

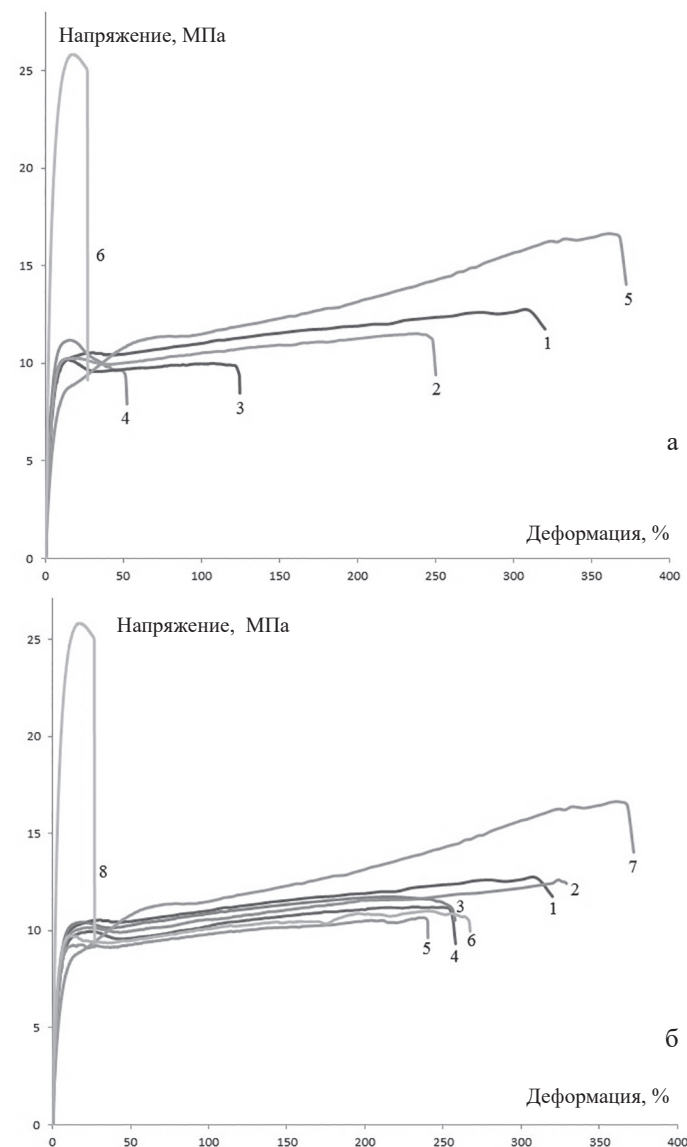


Рис. 5. Зависимость напряжения от деформации для полимерных смесей на основе ПЭ/ПВХ, полученные при соотношении компонентов а) 80/20, б) с различным содержанием compatibilizatora.

а) 1 – ПВХ + аминированный – 0%, 2 – ПВХ + аминированный – 3%, 3 – ПВХ + аминированный – 6%, 4 – ПВХ + аминированный – 9%, 5 – Полиэтилен – 100%, 6 – Поливинилхлорид – 100%.

б) 1 – Compatibilizator – 0%, 2 – Compatibilizator – 3%, 3 – Compatibilizator – 6%, 4 – Compatibilizator – 9%, 5 – Compatibilizator – 12%, 6 – Compatibilizator – 15%, 7 – Полиэтилен – 100%, 8 – Поливинилхлорид – 100%.

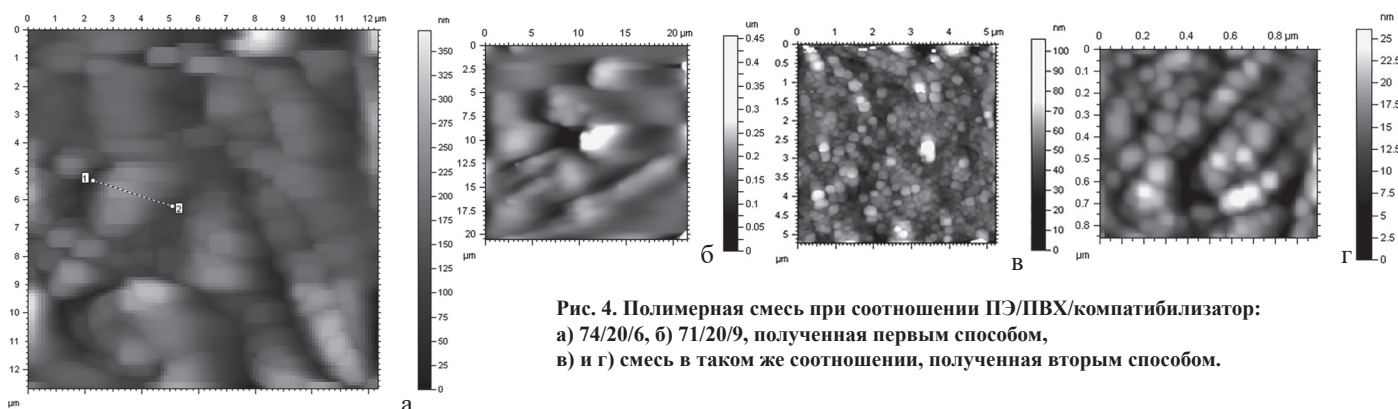


Рис. 4. Полимерная смесь при соотношении ПЭ/ПВХ/compatibilizator:

а) 74/20/6, б) 71/20/9, полученная первым способом,

в) и г) смесь в таком же соотношении, полученная вторым способом.

Как видно из экспериментальных данных, критическое количество compatibilizatora для соотношений 80/20 – 9 масс. %.

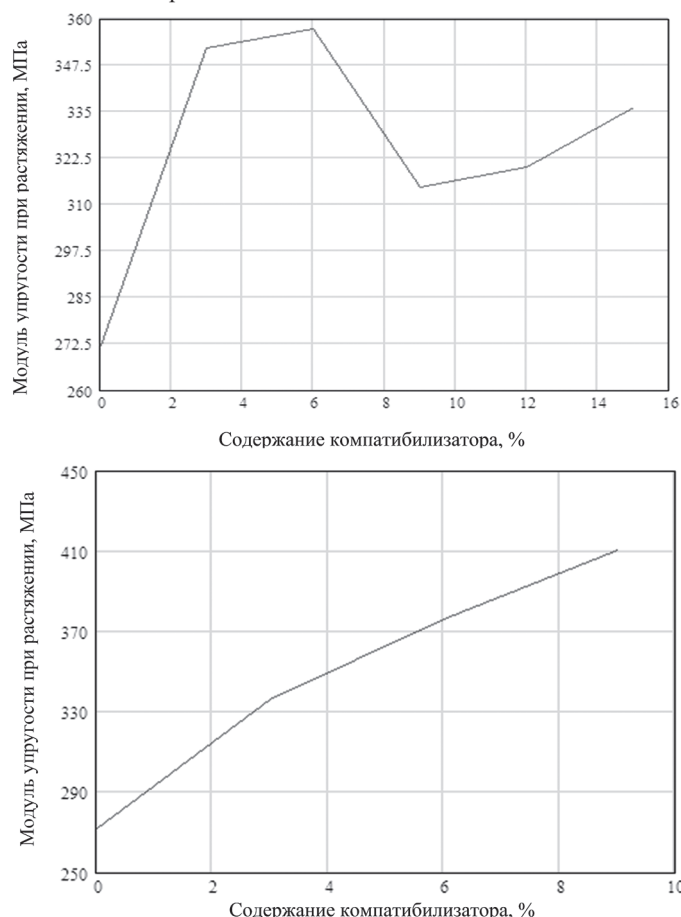


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от содержания compatibilizatora для полимерных смесей на основе ПЭ/ПВХ при соотношении компонентов (80/20), полученных а) вторым способом б) первым способом.

Зависимость модуля упругости при растяжении от содержания compatibilizatora в полимерных смесях, полученных вторым способом, имеет максимальное значение при содержании compatibilizatora 6%, а при получении первым способом с увеличением содержания compatibilizatora увеличивается модуль упругости, то есть имеет монотонный характер (рис. 6 а,б).

В образцах, полученных вторым способом, при соотношении компонентов ПЭ/ПВХ 90/10 наблюдается увеличение модуля упругости с увеличением содержания compatibilizatora до 6%, при содержании compatibilizatora 12% имеет место резкое увеличение модуля упругости (рис. 6), которое может быть связано с распределением дисперсной фазы и критическим количеством compatibilizatora.

Заклучение

Проведен структурный анализ наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида методом ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии.

Найдено, что включение в состав композиции compatibilizatora (блок сополимера ПЭ с ПВХ) улучшает совместимость составляющих компонентов и упруго-прочностные свойства.

Зависимость модуля упругости при растяжении от содержания compatibilizatora в полимерных смесях, полученных вторым способом, имеет максимальное значение при содержании compatibilizatora 6%, а при получении первым способом с увеличением содержания compatibilizatora увеличивается модуль упругости, то есть процесс имеет монотонный характер.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов. // Учебное пособие. М.: МИИХ. 1986. 64 с.
2. Nwabunba L., Kyu-Hoboken T., Polyolefinblends. // JohnWiley&Sons Inc. New Jersey. USA: 2007. 667p. doi/book/10.1002/9780470199008.
3. Липатова Ю.С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. // Киев: Наукова Думка. 1986. т. 2. 376 с.
4. Van-der-Wal A., Verheul A.J., Gaymans R.J. Polypropylenrubber blends // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 6057–6065.
5. Аскадский А.А. Один из возможных критериев совместимости. // Высокомолекул. соед. 1999. Т.41А. №12. С. 2185–2189.
6. Li Zhaohui, Xiaomin Zhang, Shigeru Tasaka, Norihiro Inagaki Межфазное натяжение и морфология реактивных полимерных смесей. Materials Letters. №48, (2001), pp. 81–88.
7. Y. Turhan Poly (vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – P. 1503–1513. doi/abs/10.1021/ie901384x.
8. J. Lu [et al.] Study on the Pressurized Hydrolysis Dechlorination of PVC // Energy & Fuels. – 2002. – V. 16, – P. 1251–1255. doi/10.1021/ef020048t
9. Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang. Effects of Polyvinyl Chloride and Aluminum Trichloride on Structure and Property of Polyaniline Composite Films by Electron Beam Deposition // Polymer Engineering and Science. – 2013. – № 53(3). – P. 502–506. doi/abs/10.1002/pen.23274.
10. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии // М.: Химия, 1985. с. 42–48.
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. //Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. – 624 с.
12. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Ленинград: Химия, 1972. – 96 с.

S-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматы – пластификаторы поливинилхлоридной композиции

S-(carbtetrahydrofurfuryloxy)alkyl-N,N-diethyldithiocarbamates – plasticizers of polyvinyl chloride composition

Н.А. АЛЕКПЕРОВ, А.Т. ОРУДЖЕВА, И.А. ИСМАИЛОВ, Х.А. МАМЕДОВА, А.Х. КЕРИМОВ

N.A. ALEKPEROV, A.T. ORUDZHEVA, I.A. ISMAILOV, KH.A. MAMEDOVA, A.KH. KERIMOV

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

Взаимодействием тетрагидрофурфурилового эфира монохлоруксусной и 3-хлор-пропионовой кислоты с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия синтезированы соответствующие s-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматы. Изучена эффективность последних в качестве пластификаторов полимерных композиций на основе поливинилхлорида.

Ключевые слова: композиция, пластификация, эфиры N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты, предел прочности, относительное удлинение

By interaction of tetrahydrofurfuryl ether of monochloroacetic and 3-chloropropionic acid with trihydrate of N,N-diethyldithiocarbamate sodium there have been synthesized the corresponding s-(carbtetrahydrofurfuryloxy)alkyl-N,N-diethyldithiocarbamates. The efficiency of the latter ones as plasticizers of the polymer compositions on the basis of polyvinyl chloride has been studied.

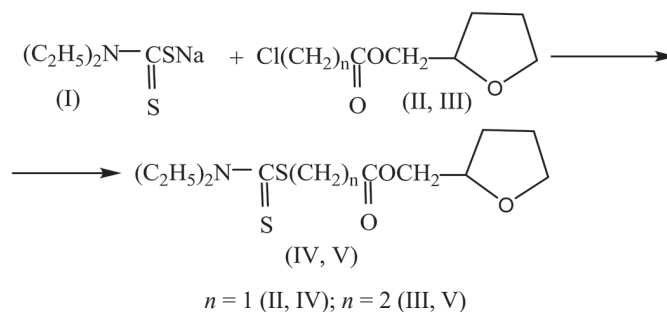
Keywords: composition, plasticization, ethers of N,N-diethyldithiocarbamic acid, ultimate strength, specific elongation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-12-14

Известно, что производные диэтилдитиокарбаминовых кислот составляют основу довольно обширного и многообразного класса азот-, серосодержащих органических соединений. Следует отметить, что за последние 15–20 лет наблюдается бурное развитие исследований в области синтеза и изучения свойств функционально замещенных эфиров дитиокарбаминовых кислот. В этом разделе органического синтеза функционально замещенные эфиры N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты доминируют в качестве промежуточных соединений как по масштабам применения, так и по значимости. Они находят применение в качестве «иниертера» [1] радикальной полимеризации, полифункциональных присадок к смазочным маслам [2, 3], модификаторов-пластификаторов при изготовлении антирадиационных полимерных композиций [4], в резиновой промышленности как ускорители вулканизации [5], а также в качестве антиозонанта светлых резин [6]. Тем не менее, реакции синтеза соединений вышеназванного ряда исследованы мало, возможности использования их в качестве малых добавок к полимерам с целью создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами изучены недостаточно, а имеющиеся сообщения носят эпизодический характер [4, 7].

Исходя из вышеизложенного и учитывая, что производные диэтилдитиокарбаминовой кислоты хорошо совмещаются с ПВХ-смолой, а сочетание в молекуле испытуемых соединений дитиокарбаматной группы с тетрагидрофурфуриловым гетероциклом и сложноэфирной группой может играть важную роль в увеличении теплофизических свойств и стабилизации ПВХ композиций, в настоящей работе приведены результаты исследования реакции синтеза s-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматов (IV, V) взаимодействием тетрагидрофурфурилового эфира монохлоруксусной и 3-хлорпропионовой кислоты с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия и показана эффективность полученных соединений (IV, V) в качестве пластификатора ПВХ композиций.

Синтез упомянутых дитиокарбаматов (IV, V) осуществлен по методике [8] согласно схеме:



Использованный в качестве исходного соединения диэтилдитиокарбамат натрия (I) является общедоступным реагентом, производимым химической промышленностью [9]. Соединения (II, III) получены по известной методике [10] взаимодействием хлорацетилхлорида и 3-хлорпропионилхлорида с тетрагидрофурфуриловым спиртом.

Состав синтезированных соединений (IV, V) доказан элементарным анализом, строение – определением молекулярной рефракции, интерпретацией ИК и ЯМР ^1H спектров. В ИК-спектрах соединений (IV, V), снятых на спектрометре Bruker, наличие группировки $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ характеризуется двумя полосами поглощения средней интенсивности при 935–925 и 1490–1470 cm^{-1} , наличие интенсивной полосы поглощения при 1732 cm^{-1} вызвано, главным образом, валентным колебанием ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирная). Обнаружены характеристические частоты поглощения при 1203, 1139 и 1068 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), а также полосы поглощения при 2973, 2871 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_2 , CH_3 группы, что подтверждает литературные данные [11–13].

В спектрах ПМР ^1H дитиокарбаматов (IV, V), зарегистрированных на спектрометре Bruker (300 МГц), сигналы протонов O, S и N-заместителей наблюдаются в следующих областях (δ , м.д.): NEt_2 : 1,30 т (6H, 2 CH_3), 3,80 м (4H, 2 CH_2). 1,50 м (4H, CH_2CH_2), 3,22 т (2H, SCH_2).

Синтезированные соединения (IV, V) являются прозрачными жидкостями почти без запаха. В воде нерастворимы, хорошо растворяются в органических соединениях (эфир, CCl_4 , CCl_3 и т.д.). Степень чистоты определяли с использованием ТСХ (sorbfil-бензол-дихлорэтан-этанол, 6:2:2). R_f (IV, V) составляет 0,78 и 0,9. Некоторые показатели приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства N,N-диэтилдитиокарбаматов (IV, V).

№	Наименования показателей	Соединения	
		IV	V
1	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$ (P, мм.рт.ст.)	228–230/0,5	238–240/0,5
2	Удельный вес, г/см ³	1,1614	1,1590
3	Коэффициент преломления, n_D^{20}	1,5550	1,5510
4	Содержание, %: S N	21,88 (теор. 22,00) 4,72 (теор. 4,80)	20,88 (теор. 20,99) 4,54 (теор. 4,58)
5	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	188,0	170,0
6	Цвет	Слабо соломен.	Слабо соломен.
7	Летучесть, % за 6 ч. при 100 $^{\circ}\text{C}$	0,06	0,05

Следует заметить, что модифицирование полимеров полифункциональными малыми добавками с целью создания композиционных материалов с новыми или улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной проблемой не только химии полимеров, но и органического синтеза [14]. Известно, что среди общей массы добавок к полимерам более 60% составляют пластификаторы, причем 78% этих добавок используются в полимерных материалах на основе ПВХ [15], а последний занимает значительное место среди промышленных полимеров как по объему производства, так и по многогранности области применения [16–17]. Причем при наличии обширного ассортимента соединений, обладающих только пластифицирующими [18] или только стабилизирующими [17] свойствами, крайне мало работ относительно поиска веществ, способных выполнять обе указанные функции [19].

Установлено, что используемые нами в качестве пластификаторов дитиокарбаматы (IV, V) хорошо совмещаются с ПВХ, и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой соответствующего соединения (IV, V), выпотевания пластификатора не наблюдается.

Таблица 2. Свойства ПВХ композиций, пластифицированных соединениями (IV, V) (масс. ч.). В композициях ПВХ составляет 100 масс.ч. Zn-стеарат – 2 масс.ч.

№	Показатели	Тип пластификатора											
		ДОФ				Соедин. IV				Соедин. V			
		20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
1	Предел прочности, МПа до старения после старения	22,09 23,82	18,01 19,64	12,40 13,76	14,78 15,96	22,15 26,18	21,12 24,26	17,48 21,01	19,20 20,80	47,66 42,88	28,21 29,04	23,42 26,29	12,86 15,57
2	Относительное удлинение, % до старения после старения	150,0 131,3	260,0 241,0	390,0 324,0	453,0 340,0	270,0 258,0	424,0 398,0	506,0 476,0	510,0 480,0	57,33 64,00	300,0 269,0	460,0 430,0	726,0 700,0
3	Остаточная деформация, мм до старения после старения	15,2 12,3	18,0 18,9	19,1 16,2	–	15,8 14,6	18,8 15,2	19,2 16,4	–	16,9 14,8	18,5 17,6	19,3 17,8	–
4	Самозатухаемость, сек	–	горит	горит	горит	2,0	горит	горит	горит	3,0	горит	горит	горит
5	Потеря веса при горении, %	–	–	–	–	3,3	–	–	–	3,6	–	–	–
6	* Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	–	–	150,0	–	200,0	198,0	200,0	–	200,0	198,0	200,0	–
7	Водопоглощение за 24 ч, %	–	–	0,22	–	0,19	0,22	0,17	–	0,17	0,19	0,17	–

* Определяли на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрден.

Процесс пластификации проводили следующим образом. ПВХ марки С-66, предварительно высушенный в вакуумной печи при 90 $^{\circ}\text{C}$, смешивали в течение 30 минут при комнатной температуре в пластографе Брабендера с соединениями (IV, V) и стеаратом свинца. Аналогично была приготовлена композиция с участием промышленного пластификатора (ДОФ). Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90 $^{\circ}\text{C}$ в течение 100–120 мин. После чего полученные композиции вальцевали при 140 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут, прессовали при той же температуре и давлении 10 МПа в течение 10 минут с последующим водяным охлаждением [20] до 40 $^{\circ}\text{C}$.

Механические свойства пластика определяли после кондиционирования пластин при 20 $^{\circ}\text{C}$ в течение суток на образцах в форме лопатки на разрывной машине Instron при скорости растяжения 20 мм/мин. Определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве. По результатам испытания пяти образцов вычисляли среднее значение [21].

Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок, изготовленных с участием соответствующего соединения (IV или V) и ДОФ, представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что введение в состав композиции из ПВХ дитиокарбаматов (IV, V) приводит к повышению физико-механических свойств композиций, т.е. по показателям предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве образцы, изготовленные из ПВХ с использованием дитиокарбаматов (IV, V), имеют близкие между собой значения, которые во всех случаях несколько превосходят те же показатели образцов, изготовленных из ПВХ с участием ДОФ.

Следовательно, сочетание в молекуле дитиокарбаматов (IV, V) сложнотетраэфирной группы, третичного атома азота, а также пятичленного гетероцикла с эфирной связью в совокупности придает им высокую пластифицирующую способность, и отмеченные две последние группы, являясь потенциальными акцепторами хлористого водорода [22], обеспечивают высокую термостабильность композиции (таблица 2).

Таким образом, выявление пластифицирующих-стабилизирующих свойств испытуемых функционально замещенных эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (IV, V) позволяет расширить ассортимент эффективных пластификаторов ПВХ смолы, а полученные результаты свидетельствуют о том, что созданные композиционные материалы могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов. С-Пб.: Профессия. 2008. 533 с.
2. А.с. 1759837 (СССР). Климович Ю.Н., Моисеев И.К. Б.И. 1992. №33.
3. Мустафаев Н.П., Гаджиева И.Б., Алиев А.В. и др. // Азерб.хим.ж. 2007. № 3. с. 147–151.
4. А.с. 386936 (СССР). Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Трофимов Б.А. и др. Б.И. 1973. № 27.
5. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Л.: Химия. 1972. 559 с.
6. А.с. 1085975 (СССР). Тархов Г.В., Симоненкова Л.Б., Трофимов Б.А. и др. Б.И. 1984. № 14.
7. А.с. 538009 (СССР). Белов П.С., Голубенкова Л.И., Коренев К.Д. и др. Б.И. 1976. № 45.
8. А.с. 612670 (СССР). Джаилилов Т.Н., Гасанов А.Г., Исаева Г.А. Б.И. 1978. № 24.
9. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Мустафаев К.Н. и др. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. с. 210–214.
10. Талипов Р.Ф., Гайсин А.М., Сабирова Г.И. и др. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 7. с. 1449–1451.
11. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука. 1984. 341 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИИЛ. 1963. с. 55, 97, 498.
13. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Рамазанова Ю.Б. и др. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 9. с. 1442–1448.
14. Чалай Н.М. // Пласт. массы. 2010. № 5. с. 3–6.
15. Полимерные добавки-2012 // Полимерные материалы. 2012. № 10. с. 46–47.
16. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1964, 264 с.
17. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия. 1975. 248 с.
18. Мечетович С.Б., Штопорова Т.И., Кирилович В.И., Апановская Т.Л. // Пласт. массы. 1987. № 7. с. 6, 7.
19. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минский К.С. // Высокомолекулярное соединение. Серия Б. 2000. т. 42. № 5. с. 869–871.
20. Практикум по полимерному материаловедению. Под. ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1980. 256 с.
21. Практикум по химии и физике полимеров. Под.ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия. 1990. 130 с.
22. Исаакс Н. Практикум по физической органической химии. М.: Мир. 1972. 290 с. (с. 74).

Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов

Features of obtaining filled foam composites based on poly(meth)acrylimides

К.В. ШИРШИН^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹, И.А. ШАЛАГИНОВА¹,
Э.Х. ФАТТАХОВА¹, И.В. ЖАРИНОВ²

K.V. SHIRSHIN^{1,2}, P.V. KORNIENKO¹, I.A. SHALAGINOVA¹,
E.KH. FATTAHOVA¹, I.V. ZHARINOV²

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

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

¹ V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region

² Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod
shirshin@nicp.ru

Исследовано влияние загустителей различной природы на процесс сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты в присутствии вспенивающих агентов (система трет-бутиловый спирт – N-метилформамид). Определены условия получения изотропных вспененных нанокompозитов на основе полиметакрилимидов, углеродных нанотрубок, наноразмерных оксида цинка и карбида бора в присутствии мелкодисперсного оксида кремния. Показано влияние концентрации наполнителей на физико-механические свойства пенопластов.

Ключевые слова: акрилонитрил, метакриловая кислота, блочная полимеризация, полиметакрилимидные пенопласты, композиты, углеродные нанотрубки, оксид кремния, оксид цинка, карбид бора

The effect of thickeners of various nature on the copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid in the presence of foaming agents (tert-butyl alcohol – N-methylformamide system) was studied. The conditions for the production of isotropic foamed nanocomposites based on polymethacrylimides, carbon nanotubes, nanosized zinc oxide and boron carbide in the presence of fine dispersed silicon oxide are determined. The effect of the concentration of fillers on the physico-mechanical properties of foams is shown.

Keywords: acrylonitrile, methacrylic acid, block polymerization, foamed polymethacrylimide, composites, carbon nanotubes, silicon oxide, zinc oxide, boron carbide

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-15-18

Введение

В современных многослойных композитных конструкциях, состоящих из жестких внешних и легких внутренних слоев [1], в качестве материалов-заполнителей широкое применение находят конструкционные полиметакрилимидные (ПМИ) пенопласты [2–4]. Такие материалы обладают высокими температурно-деформационными параметрами благодаря химической структуре полимерной матрицы.

Конструкционные ПМИ пенопласты получают в две стадии. На первой стадии методом полимеризации в массе в присутствии вспенивающих агентов синтезируют сополимеры метакрилонитрила (МАН) или акрилонитрила (АН) с метакриловой кислотой (МАК) [5–11] (схема 1).

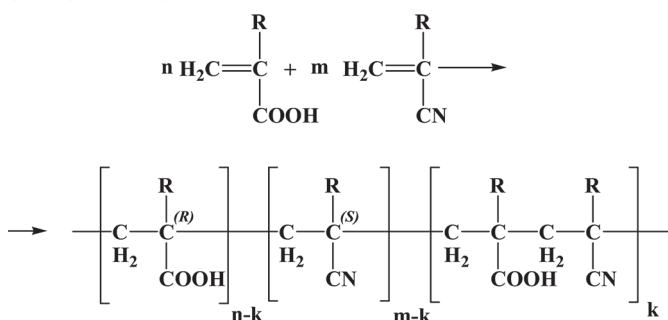


Схема 1. Синтез сополимера (М)АН и МАК.

На второй стадии полученные сополимеры подвергаются термообработке, в результате которой происходит формирование глутаримидных циклов, преимущественно за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных звеньев (схема 2).

Одновременно происходит разложение вспенивающих агентов. В результате формируется закрытая полимерная структура.

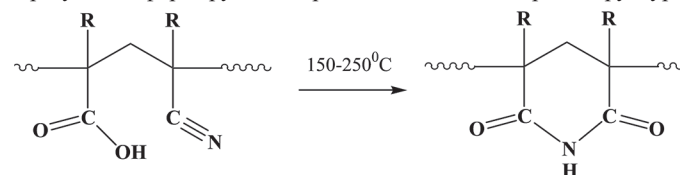


Схема 2. Внутримолекулярная имидизация сополимера (М)АН и МАК.

В последние годы одной из актуальных задач является получение ПМИ пенопластов с такими функциональными свойствами как электропроводность [12], пожаробезопасность [13], повышенная звукоизоляция [14], маслостойкость [15] и др. Функционализация ПМИ пенопластов сопряжена с введением в реакционную систему нерастворимых в мономерной смеси специальных микро- и наноразмерных добавок, что в процессе синтеза сополимеров приводит к их осаждению, вследствие чего возникают проблемы анизотропии свойств получаемых материалов.

Одним из вариантов снижения седиментации нерастворимых частиц в низковязких системах является увеличение вязкости за счет введения загустителей – растворимых полимеров схожей при-

роды [16] или специальных наполнителей, например, высокодисперсного оксида кремния [17]. Влияние способов загущения, а также природы и концентрации загустителей на процесс получения и свойства ПМИ пенопластов на основе сополимеров АН и МАК в настоящее время остается малоизученным.

Целью данной работы стало исследование особенностей сополимеризации АН и МАК в присутствии загустителей и последующей термоимидизации полученных сополимеров, а также оценка структуры и физико-механических характеристик вспененных наполненных функциональных композитов на основе ПМИ.

Экспериментальная часть

Перед использованием исходные мономеры АН и МАК очищали перегонкой; трет-бутиловый спирт (ТБС), метилформамид (МФА), ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидкарбонат (ДПДК) использовали без дополнительной очистки. В качестве загустителей использовали сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК) марки БМК-5, полиметилметакрилат (ПММА) марки Л-1 и мелкодисперсный оксид кремния (МОК) марки Aerosil-812. В качестве наполнителей использовались углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», наноразмерный оксид цинка (ОЦ) марки ROTH и синтетический карбид бора (КБ).

КБ получали трехстадийным методом: получение боратного комплекса, пиролиз и непосредственно синтез. В качестве сырья использовались глицерин (ГЛ) марки «ХЧ» как источник углерода и борная кислота (БК) марки «ХЧ» как источник бора. Для получения боратного комплекса готовили два раствора: раствор ГЛ в дистиллированной воде концентрацией 3% масс готовят растворением при температуре 95°C в емкости, снабженной мешалкой (раствор 1); раствор БК в дистиллированной воде концентрацией 4 масс.% готовят растворением при температуре 95°C (раствор 2). Массовое соотношение ГЛ:БК равно 1:6. После приготовления растворов раствор 2 по каплям дозировался в раствор 1 при температуре 95°C при непрерывном перемешивании. После этого реакционная смесь выдерживалась при заданной температуре в течение 1 часа, после чего выпаривали воду. Полученный твердый продукт (прекурсор) высушивали при температуре 120°C на воздухе в течение 24 часов. Стадия пиролиза осуществлялась при температуре 500°C в течение 2 часов в атмосфере аргона. Синтез КБ проводили при температуре 1300°C в течение 6 часов. Расход инертного газа составлял 2 л/час. После истечения времени эксперимента печь охлаждалась до температуры окружающей среды при непрерывной подаче аргона. Полученный КБ подвергался механической деагломерации.

Радикальную сополимеризацию АН и МАК проводили в герметичных реакционных формах при эквимольном соотношении сомономеров в присутствии заданных количеств инициатора радикальной полимеризации ДПДК, вспенивающих агентов (ТБС и МФА), загустителей (МОК, БМК, ПММА) и наполнителей (УНТ, ОЦ, КБ). Перед началом экспериментов реакционные смеси продвигали азотом. Формы для получения сополимеров в виде листов представляли собой два листа силикатного стекла размером 200×200×6 мм, уложенные плоскопараллельно относительно друг друга с определенным зазором. В качестве прокладочного материала использовали поливинилхлоридную трубку ПГП-90 с наружным диаметром 5,8 мм. Для установки зазора между силикатными стеклами формы после заливки реакционной смеси использовали калибр 4,8 мм. После заливки форму помещали в водный термостат на 24 часа при температуре 30±0,5°C. После полимеризации в водном термостате формы помещались в термостат Binder FED и выдерживались там при температуре 100±0,5°C до достижения конверсии мономеров 99,8–99,9%. После охлаждения полимер извлекался из реакционных форм в виде твердых листовых блоков.

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

Устойчивость наполненных систем АН–МАК–УНТ–загуститель определяли по времени седиментации УНТ в стеклянном цилиндре диаметром 10 мм. В цилиндр помещалась предварительно диспергированная система АН–МАК с 1 масс.% УНТ и заданным количеством загустителя. Высота столба жидкости в цилиндре 100 мм.

Конверсию мономеров после проведения сополимеризации оценивали методом ГЖХ с использованием хроматографа Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой длиной 2,5 м и диаметром 3 мм, заполненной сорбентом: 8% полиэтиленгликолядиат + 2% H₃PO₄ на хромосорбе W; расход газа-носителя (азота) 40 мл/мин; температура испарителя 210°C, термостата колонок – 150°C. Изменение вязкости реакционных систем оценивали по времени истечения растворов на вискозиметре ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20°C.

Получение пенопластов осуществляли термообработкой сополимеров в виде плоских сегментов размером 100×100×4 мм в воздушном термостате Binder FED при температуре 200±0,5°C в течение 1 ч.

Плотность полученных пенопластов определяли на образцах 100×100×5 мм в соответствии с ГОСТ 409-2017. Прочностные испытания образцов пенопластов проводили на разрывной машине Testometric M350-AT (силоизмерение – 100 МПа) в соответствии с ГОСТ 23206-2017.

Теплостойкость пенопластов определяли в ячейке прибора динамико-механического анализа (ДМА) DMA 242C фирмы NETZSCH. Измерения проводились в стандартном термомеханическом режиме сжатия, диаметр пуансона 15 мм. Параметры испытания: статическая сила – 0,2 Н; динамическая сила – 6,0 Н; коэффициент пропорциональности 1,1; амплитуда 20 мкм; частота 0,1 Гц, нагрев со скоростью 2 К/мин. высота образца – 2,6–2,7 мм. Для обработки результатов измерений использовалась специальная программа расчетов Proteus Analysis.

Размер ячеек пенопластов определяли по микрофотографиям, полученным на электронном сканирующем микроскопе Hitachi – S2500.

Обсуждение результатов

Ранее было показано, что проведение блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии нерастворимых наполнителей без предварительного загущения исходной реакционной массы приводит к получению сополимеров с неравномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице [18], что вызывает значительную анизотропию структуры и свойств пенопластов.

Для увеличения вязкости исходных (мет)акриловых мономерных систем используют форполимеризацию (предварительная, до добавления наполнителей, полимеризация мономеров до низких конверсий), растворение в мономерной смеси небольших количеств (со)полимеров близкой природы или введение в систему нерастворимых коллоидных загустителей.

Ведение процесса синтеза блочных полимеров через стадию форполимеризации является распространенным приемом при получении высоконаполненных метакрилатов [19]. Например, в случае получения блочного ПММА первую стадию проводят при относительно высоких температурах (60–80°C) и перемешивании в массе мономеров до конверсии 15–20%, после чего образовавшийся вязкий форполимер заливают в реакционные формы и дальнейшая полимеризация протекает при температурах 25–40°C. Форполимеры обладают высокой вязкостью, достаточной для удержания во взвешенном состоянии различных наполнителей. Поэтому в первую очередь именно данный способ был опробован для системы АН–МАК.

Однако предварительные эксперименты показали, что при сополимеризации эквимольных количеств АН с МАК уже при конверсии 12–15% происходило интенсивное высаживание сополимера из реакционной массы, а при меньших конверсиях увеличения вязкости реакционной смеси не наблюдалось. Исключить высаживание сополимера удавалось лишь при проведении процесса в присутствии 30–40 масс.% растворителя, что делало невозможным получение изотропных пенопластов в дальнейшем.

Поэтому в следующих опытах для получения однородной вязкой мономерной системы АН–МАК были использованы хорошо растворимые суспензионные метакриловые (со)полимеры – БМК и ПММА с молекулярной массой 200000–250000, а также нерастворимый МОК, который образует с мономерами устойчивую тиксотропную систему.

Из данных рис. 1 видно, что введение в мономерную смесь всех типов использованных в работе загустителей приводит к увеличе-

нию вязкости системы, особенно заметному при концентрациях добавок более 5 масс.%. При этом необходимо отметить, что если при концентрации загустителей до 10–12 масс.%, вязкая мономерная смесь еще обладала текучестью, то при достижении концентрации 15 масс.% и более система приобретала консистенцию высоковязкого геля. Также при этой же концентрации наблюдался предел растворимости БМК и ПММА.

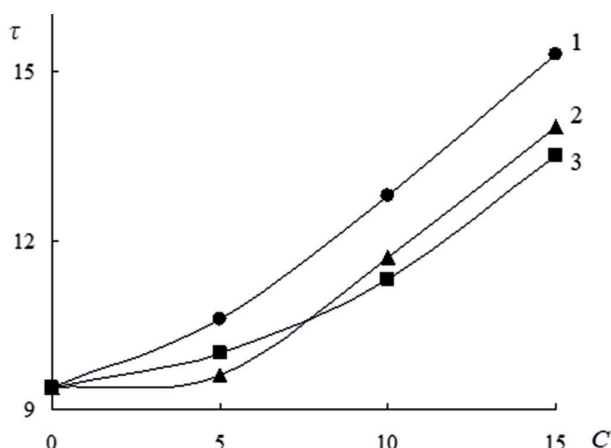


Рис. 1. Влияние концентрации загустителей C (масс.%) на время истечения мономерных смесей АН-МАК (1:1) τ (с). Загустители: БМК (1), ПММА (2), МОК (3).

В таблице 1 представлены данные по влиянию природы и концентрации загустителя на устойчивость мономерной системы к седimentации предварительно распределенных в ней УНТ. Видно, что образование устойчивой дисперсии при загущении мономерной смеси ПММА возможно лишь при достаточно высоких концентрациях полимера (более 12 масс.%), тогда как заметная стабилизация системы в присутствии МОК наблюдается уже при 3 масс.%, а при концентрации МОК 10 и более масс.% седimentация УНТ в системе не наблюдалась более суток.

Таблица 1. Влияние концентрации загустителя (C_3) на время седimentации УНТ (1 масс.%) в системе АН-МАК (1:1).

C_3 , масс.%	Время седimentации УНТ, мин	
	ПММА	МОК
0	2–3	
3	<30	>300
5	120–130	>500
7	160–170	>900
10	260–280	>1440
12	>700	>1440
15	>1440	>1440

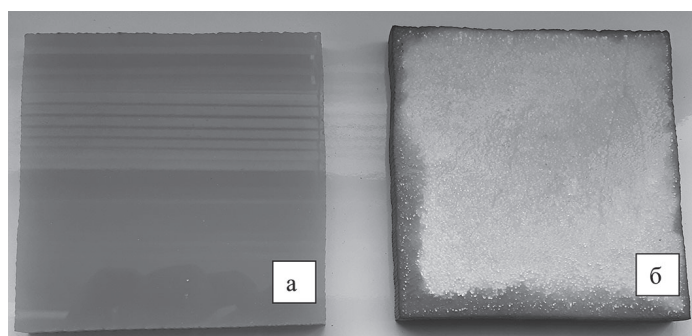


Рис. 2. Внешний вид наполненных ПММА сополимеров АН-МАК до (а) и после (б) термообработки.

Хорошие результаты по стабилизации диспергированных в мономерах УНТ были получены в присутствии 15 масс.% как БМК, так и ПММА. Однако полученные сополимеры, содержащие такое количество полимерных добавок в своем составе, не образовывали вспененных структур в процессе их термообработки (рис. 2). Скорее всего, это связано с образованием сшитой структуры полимер-полимерной матрицы на стадии синтеза блочного сополимера за счет высокой доли актов передачи цепи на полимерный загуститель.

Полученные в аналогичных условиях сополимеры АН-МАК, наполненные МОК, при термообработке образовывали вспененную структуру (рис. 3).

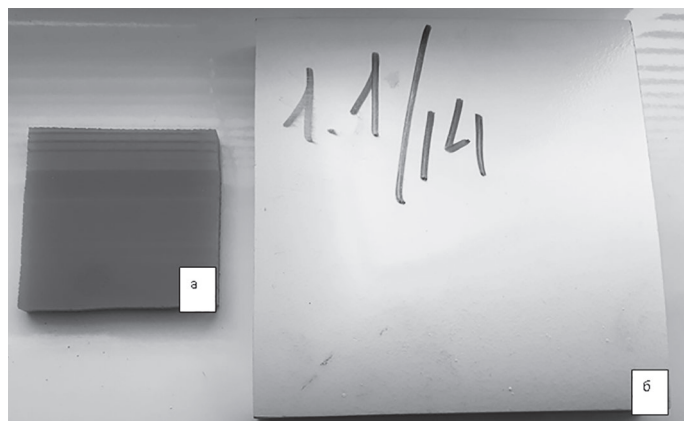


Рис. 3. Внешний вид наполненных МОК сополимеров АН-МАК до (а) и после (б) термообработки.

В таблице 2 представлены данные, полученные методом ДСК, по влиянию концентрации МОК в сополимере на индукционный период полимеризации ($\tau_{\text{инд}}$), время достижения максимальной скорости полимеризации ($\tau_{\text{макс}}$) и значения максимального теплового потока ($V_{\text{макс}}$).

Таблица 2. Влияние концентрации МОК ($C_{\text{МОК}}$) на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК.

№	$C_{\text{МОК}}$, масс. %	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$\tau_{\text{макс}}$, мин	$V_{\text{макс}}$, мВт/мг
1	0	31,2	40,9	0,156
2	5	25,8	38,5	0,169
3	10	24,5	31,7	0,195
4	15	23,2	26,7	0,206

Из данных таблицы 2 видно, что введение в мономерную систему оксида кремния оказывает заметное влияние на кинетику полимеризации: время индукционного периода снижается на 20–25%, увеличивается скорость полимеризации (даже в присутствии 5 масс.% наполнителя). Ускорение реакции сополимеризации и рост тепловыделения могут быть связаны с увеличением вязкости реакционной системы и взаимодействиями мономеров с активными центрами МОК (достаточно вероятно активационное комплексобразование карбоксильных групп МАК с ОН-группами, входящими в состав МОК). Кроме того, за счет взаимодействий в системе мономер-наполнитель возможна ориентация молекул мономеров на поверхности раздела фаз и стабилизация образующихся макро-радикалов. Это приводит к затруднению протекания реакций обрыва цепи из-за снижения подвижности в адсорбционном слое и повышению общей скорости полимеризации [20].

Важно отметить, что выявленные кинетические особенности реакции в системе АН-МАК в присутствии МОК (до 15 масс.%) не оказывают негативного влияния на процесс пенообразования (рис. 3). В таблице 3 представлен ряд физико-механических и температурных параметров пенопластов, полученных на основе наполненных МОК сополимеров АН-МАК.

Из данных таблицы 3 видно, что введение 15 масс.% МОК приводит к росту плотности пенопласта почти в два раза, а прочностных параметров – в три раза. При этом наблюдается заметное увеличение теплостойкости пенопластов. Выявленные закономерности, вероятно, связаны с функциональной ролью МОК как наполнителя и нуклеатора при вспенивании сополимеров АН-МАК. При равномерном распределении в полимерной матрице МОК не только физически увеличивает массу сополимера, что приводит к росту плотности и повышению теплостойкости за счет увеличения деформационного сопротивления, но и является активным центром зарождения газовых пузырьков при разложении вспенивающих агентов. С ростом концентрации МОК в сополимере увеличивается доля активных центров нуклеации, что приводит к уменьшению размеров ячеек, увеличению доли ребер жесткости и узловых центров ячеек в единице объема полимерной матрицы и, соответственно, заметному росту прочностных показателей вспененных сополимеров.

Таблица 3. Влияние концентрации МОК ($C_{\text{МОК}}$) на свойства вспененных сополимеров АН-МАК.

$C_{\text{МОК}}$, масс. %	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Размер ячеек, мкм	Теплостойкость, °C
0	50–55	0,8	300–500	147,9
5	60–65	1,1	50–150	167,3
10	75–80	1,6	40–80	170,1
15	90–95	2,5	20–50	181,4

На основе сополимеров АН-МАК в присутствии МОК в качестве загустителя были получены пенопласты, содержащие функциональные наноразмерные наполнители – УНТ, ОЦ и КБ (рис. 4).

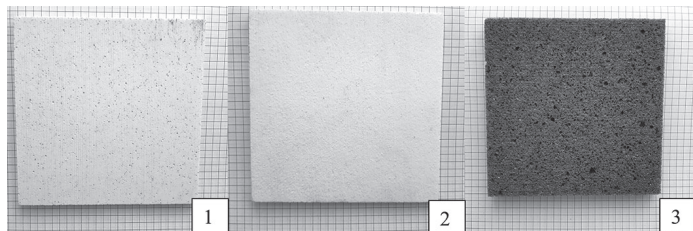


Рис. 4. Пенопласты на основе сополимеров АН-МАК в присутствии 15 масс.% МОК и 0,1 масс.% функциональных наполнителей: 1 – УНТ; 2 – ОЦ; 3 – КБ.

Таким образом, установлено, что для получения наполненных композитов на основе сополимеров АН-МАК с контролируемыми свойствами целесообразно применять МОК в интервале концентраций до 15 масс.%. Введение в сополимер АН-МАК оксида кремния приводит к изменению кинетических параметров сополимеризации, увеличению физико-механических параметров и снижению анизотропии ячеистой структуры пенопластов. Показано, что применение 10–15 масс.% МОК в качестве загустителя при сополимеризации АН-МАК позволяет получать изотропные пенопласты, содержащие функциональные нанодобавки – УНТ, ОЦ, КБ.

Благодарности

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

Литература

- Zenkert D. The Handbook of Sandwich Construction. London, United Kingdom, Engineering Materials Advisory Services Ltd. 1997. P. 442.
- Seibert H.F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures. // Reinforced Plastics. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 44–48.
- Seibert H.F. PMI foam cores find further applications. // Reinforced Plastics. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 36–38.
- Wang B., Shi Y., Zhou C., Li T. Failure mechanism of PMI foam core sandwich beam in bending. // Int. J. Simul. Multisci. Des. Optim. – 2015. – Т. 6. – С. А8.
- Gänzler V.W., Huch P., Metzger W., Schröder G. Die polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren. // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1970. – Т. 11, № 1. – С. 91–108.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P., Kuznetsova A.V., Chervyakova G.N., Khokhlova T.A. The Production of Polyimide Foam Materials Based on Acrylonitrile and (Meth)Acrylic Acid. // International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42, № 1. – С. 21–26.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Lukonin V.P. Specific Features of the Obtainment of Imide Forming Copolymers of Acrylonitrile and Methacrylic Acid in Concentrated Solutions of N-Substituted Amides. // Polymer Science, Series B. – 2018. – Т. 60, № 5. – С. 549–554.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid. // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1748–1752.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers. // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Т. 86, № 1. – С. 87–91.
- Liu T.-M., Zhang G.-C., Liang G.-Z., Chen T., Zhang C. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam. // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – Т. 106, № 3. – С. 1462–1469.
- Chen T., Zhang G., Zhao X. Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam plastics. // J. Polym. Res. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 171–181.
- Патент US4996109 (A) Hard foam cores for laminates / Krieg M., Rau N., Ude W.; опубл. 26.02.1991.
- Патент US20050090568A1 Polymethacrylimide plastic foam materials with reduced inflammability in addition to a method for the production thereof / Stein P., Geyer W., Barthel T.; опубл. 28.04.2005.
- Peng L.G., Zhang G.C., Yu X.G., Li Y. Preparation and Low Frequency Sound Absorption Properties of Silicate Composite Material. // Advanced Materials Research. – 2012. – Т. 482–484. – С. 1338–1342.
- Патент DE10212235 (A1) Polymethacrylimide foam products with a reduced pore size / Stein P., Geyer W., Barthel T., Seibert H., Maier L., Jahn T.; опубл. 02.10.2003.
- Патент US 5530041 Process of making acrylic-filled thermoformable acrylic sheet / Minghetti E. Eitel J.; опубл. 25.06.1996.
- Патент RU2003131190 Methods of production of the copolymers from nonsaturated monocarboxylic acid and the derivative of the monounsaturated carboxylic acid and the material produced by the given methods / Брайтвизер Ф.К., Штайн П., Гайер В., Бартель Т.; опубл. 10.05.2005.
- Ширшин К.В., Корниенко П.В., Казанцев О.А., Фаттахова Э.Х., Шишкина Н.П., Сивохин А.П. Получение и свойства композитов на основе полиметакрилимидов и углеродных нанотрубок. // Пластические массы, 2019, № 7–8, С. 49–51.
- Патент RU2250236 Способ получения органического стекла для нейтральных светофильтров / Гузеев В.В., Можухин В.Б., Горелов Ю.П., Шалагинова И.А., Сафонова Н.Н., Буяков И.Ф., Краулис А.В., Жданок С.А., Солнцев А.П.; опубл. 20.04.2005.
- Липатов Ю.С., Косьянчук Л.Ф., Антоненко О.И. Влияние аэросила на кинетику образования in situ смеси двух линейных полимеров. // Высокомолек. соед. Б. – 2005. – Т. 47. – № 6. – С. 1042.

Физико-механические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе талька и модифицированного полиэтилена низкой плотности

Physicomechanical properties of organic-inorganic hybrid gels based on talc and modified low density polyethylene

P.B. КУРБАНОВА

R.V. KURBANOVA

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

Azerbaijan State University of Oil and Industry

Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Science

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния аппретированного кремнийорганическими соединениями талька на физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и привитого сополимера полиэтилена низкой плотности с малеиновым ангидридом. Исследуются разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, относительное удлинение, теплостойкость по Вика, показатель текучести расплава и температура плавления нанокомпозитов. Для сопоставительной оценки свойств приводятся результаты исследования композитов на основе привитого сополимера и грубодисперсного талька.

Ключевые слова: аппреты, модификация, межфазная область, нанокомпозит, тальк, фазовый переход

The results of a study of the effect of talc dressed with organosilicon compounds on the physicomechanical properties of nanocomposites based on low-density polyethylene and a grafted copolymer of low-density polyethylene with maleic anhydride are presented. The ultimate tensile stress, tensile yield strength, elongation at break, Vicat softening temperature, melt flow index and the melting point of nanocomposites are studied. For a comparative assessment of the properties, the results of a study of composites based on a grafted copolymer and coarsely dispersed talc are given.

Keywords: dressings, modification, interfacial area, nanocomposite, talc, phase change

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-19-22

Благодаря своим высоким физико-механическим и технологическим характеристикам полимерные материалы находят все большее применение в различных областях промышленности: машиностроительной, судостроительной, авиационной, космической, военной, бытовой и других областях техники. Однако практика показывает, что по мере совершенствования техники и технологии в вышеперечисленных областях промышленности возрастает комплекс жестких требований к эксплуатационным характеристикам полимерных материалов. В связи с этим используются различные приемы модификации полимеров путем введения стабилизаторов, пластификаторов, минеральных и полимерных наполнителей, смещения различных по полярности полимеров, физическая и химическая сшивка и т.д., позволяющие разработать на их основе новые типы конструкционных полимерных материалов с заранее заданными структурой и свойствами [1–5].

За последние годы значительно повысился интерес ученых к проблеме улучшения совместимости полимерно-минеральных композитных систем, которое наиболее эффективно осуществляется путем аппретирования минеральных наполнителей кремнийорганическими соединениями. В этом случае представлялось возможным достигнуть формирования ковалентной связи между гидроксильными группами силанов и природных минералов [6–8]. Долгое время решение этой проблемы и полученные экспериментальные данные нуждались в достаточно надежной теоретической интерпретации и разработке научных положений, основательно трактующих причинно-следственную связь структура–состав–свойства. В ранее проводимых работах в этом направлении нам в определенной степени удалось систематизировать исследования в этой области и тем самым дополнить существующие научные положения по разработке полимерно-неорганических гибридных гелей [5, 6].

В связи с этим в данной работе нами показана новая возможность заметного улучшения физико-механических свойств органо-минеральных гибридных гелей на примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и нанодисперсного талька.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и функционализированный ПЭНП, представляющий собой привитой сополимер полиэтилена с малеиновым ангидридом (ПЭМА). Концентрация малеинового ангидрида в составе ПЭМА составляла 5,6% масс. ПЭМА получали в процессе механо-химического синтеза методом экструзии. Прививка малеинового ангидрида осуществлялась преимущественно по наиболее уязвимым концевым, α -метиленовым и трансвиниленовым двойным связям, а также по месту разрыва макроцепей по $-C-C-$ связи в процессе термомеханического воздействия в процессе реакционной экструзии.

Использовали ПЭНП со следующими свойствами: показатель текучести расплава (ПТР) ПЭНП равен 3,3 г/10 мин. при температуре 190°C и нагрузке 5 кг, разрушающее напряжение $\sigma_p = 14,3$ МПа, относительное удлинение – 525%, прочность на статический изгиб $\sigma_n = 11,6$ МПа, плотность – 923 кг/м³.

Тальк – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ – минерал из класса силикатов. Это кристаллическое вещество, представляющее собой жирный на ощупь рассыпчатый порошок белого цвета. Качество талька определяется его белизной. Наночастицы талька характеризовались размером в области 64–110 нм. Использовали также относительно грубодисперсный тальк с размером частиц в пределах 1–2 мкм.

Перед тем как наночастицы талька вводили в состав сополимера этилена с МА (ПЭМА), наполнитель подвергали аппретированию при температуре 90°C в подкисленной HCl (pH = 3,5) дистилли-

рованной воде в присутствии кремнийорганического соединения АГМ-9 (γ -аминопропилтриэтоксисилан) – $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в течение 8 ч. В результате алкоксидного метода золь-гель синтеза между гидроксильными группами молекул АГМ-9 и талька на поверхности наночастиц формировался в виде «паутины» тонкий монослой сшитой структуры кремнийорганического соединения.

Аппретированные наночастицы талька вводили в расплав ПЭМА на вальцах при температуре 170°C в течение 10 мин. В результате механо-химического синтеза между макроцепями ПЭМА и аппретированным тальком формировалась ковалентная связь ПЭМА-O-Si-O-Me- , между молекулами аппрета -O-Si-O-Si-O- с образованием сшитой структуры. Таким образом, в результате образования смешанных ковалентных связей были сформированы химически сшитые структуры – гибридные гели.

Количество образовавшейся гель-фракции определяли на приборе Сокслета путем промывки аппретированных наночастиц талька в кипяченой воде в течение 3 ч. Содержание гель-фракции изменялось в пределах 12–15% масс.

Для исследования физико-механических свойств полимерных нанокомпозитов их подвергали прессованию при температуре 190°C. Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения, прочности на изгиб наполненных композитов.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Прочность при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава определяли на капиллярном реометре Melt Flow Tester, CEAST MF50 (Instron, Италия) в температурном диапазоне расплава 190°C и при нагрузке 5,0 кг.

Результаты и их обсуждение

Стало уже очевидно, что для получения композитных материалов с высокими физико-механическими свойствами необходимо в первую очередь достигнуть химического связывания частиц наполнителя с полимерной матрицей. Это самый эффективный способ модификации, при котором не только обеспечивается равномерное диспергирование частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы, но и предотвращается возможность их агломерации с последующим ухудшением свойств. Наряду с этим, существование ковалентной связи между макромолекулой и атомами металлов на поверхности частиц наполнителя способствует предотвращению вероятности их вынужденной миграции на поверхность полимерного изделия в процессе переработки и эксплуатации в жестких экстремальных условиях.

Одним из малоизученных и в то же время востребованных способов получения минерально-полимерных композитов является аппретирование частиц наполнителя кремний-органическими соединениями. Ранее нами в работах [5, 6] на примере различных минералов подробно был рассмотрен механизм их аппретирования и формирования органо-неорганических гибридных гелей. Весь процесс получения гибридных гелей протекает в два этапа. Первый этап включает в себя процесс гидролиза и дегидратации с образованием аппретированного минерального наполнителя. Второй этап заключается в экструзионном процессе механохимического синтеза композитного материала в результате смешения аппретированного наполнителя с полимерной основой (ПЭМА). В процессе термомеханического воздействия происходит взаимодействие малеинового ангидрида с гидроксильными группами аппрета и частиц талька с образованием смешанного типа редкосетчатых сшитых структур. По-видимому, в процессе дегидратации гидроксильных групп химические связи образуются между аппретом и частицами наполнителя, аппретом и аппретом, полимерной основой и аппретом, полимерной основой и частицами наполнителя. На рис.1 приводится схематическое изображение возможных вариантов формирования ковалентной связи между малеиновым ангидридом в сополимере и гидроксильными группами аппрета и частиц наполнителя. Как видно из этого рисунка, после аппретирования на поверхности частицы наполнителя образуется монослой, который подобно паутине обволакивает поверхность частицы. Процесс аппретирования сопровождается протеканием золь-гель реакции, которая в результате гидролиза и дегидратации по гидроксильным

группам приводит к образованию сшитой структуры не только на поверхности раздела частица-аппрет, но и между аппретированными частицами с образованием своеобразных «кластеров» (рис. 1).

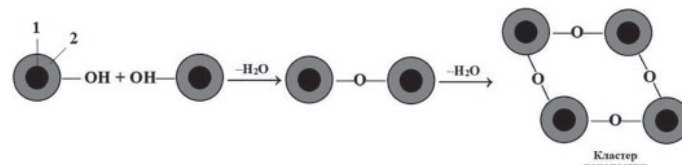


Рис. 1. Схематическое изображение взаимодействия аппретированных наночастиц талька с образованием сшитых структур кластеров, где 1 – наночастица, 2 – монослой аппрета.

Следует отметить, что в результате механо-химического синтеза присоединение МА к макроцепи возможно в двух вариантах (рис. 2). Если присоединение МА к макроцепи происходит у третичных углеродных атомов или по α -метилновым углеродным атомам, то в этом случае имеет место 1-й вариант механизма прививки. В том случае, если присоединение происходит по месту разрыва концевых или трансвиниловых двойных связей в макроцепи ПЭНП, то тогда наиболее вероятен будет 2-й вариант прививки МА (рис. 2а). Есть основание полагать, что часть гидроксильных групп на поверхности аппретированных наночастиц взаимодействует с малеиновым ангидридом макроцепи ПЭМА, которая далее приводит к раскрытию пятичленного цикла по приведенному на рис. 2а механизму. Дальнейший процесс гелеобразования не исключает вероятности взаимодействия одной и той же аппретированной частицы или кластера с двумя и более маленинизированными макроцепями ПЭМА (рис. 2б).

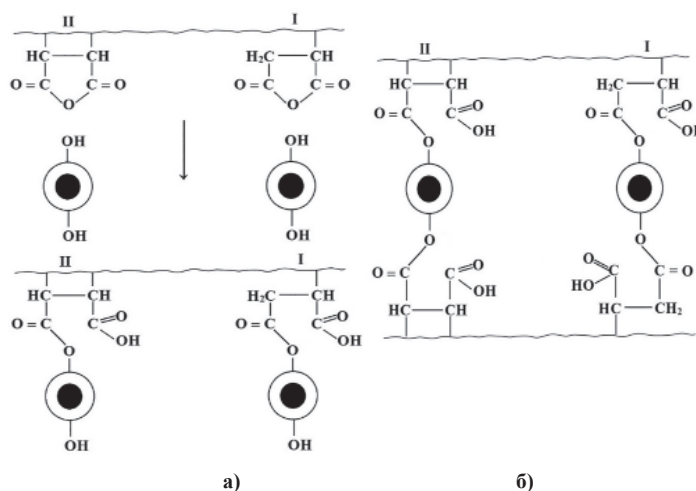


Рис. 2. Схематическое изображение вариантов образования сшитых структур с участием привитого малеинового ангидрида с аппретированными наночастицами талька: а) присоединение наночастицы к макроцепи; б) образование сшитых структур между макроцепями.

С одной стороны, наличие полярных групп в составе макроцепи увеличивает сродство наполнителя к полимерной матрице, а с другой, при химической связи с макроцепью значительно снижается вероятность агломерации наночастиц [9–12]. Даже если допустить агломерацию аппретированных наночастиц, то высокая реакционная способность гидроксильных групп будет способствовать образованию сшитых кластеров, связанных с макроцепью. И, как будет показано ниже, использование метода функционализации макроцепей полимеров способствует значительному усилению прочности композитных материалов. Таким образом, становится очевидным, что в результате этой реакции аппретированная частица наполнителя через молекулу малеинового ангидрида в макроцепи химически связывается с полимерной матрицей.

В таблице 1 приводятся различные варианты введения наполнителя в состав исходного ПЭНП и ПЭМА. Из сопоставительного анализа данных, представленных в этой таблице, можно установить, что в зависимости от типа полимерной матрицы и концентрации введенного талька физико-механические свойства нанокомпозитов претерпевают существенные изменения. Разработка композитных материалов осуществлялась в трех направлениях: введение неаппретированных наночастиц талька в состав исходного ПЭНП (опыты 2–7), наполнение ПЭМА неаппретированными

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПЭНП и ПЭМА с аппретированными и неаппретированными наночастицами талька.

№№	Состав нанокомпозита, в % масс.	Предел текучести при растяжении, σ , МПа	Разрушающее напряжение, σ_p , МПа	Относительное удлинение, ε , %	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
1	ПЭНП	13,1	12,5	720	86	3,3
2	ПЭНП + 0,5 тл	14,0	13,2	725	86	3,6
3	ПЭНП + 1,0 тл	14,9	13,8	725	86	3,6
4	ПЭНП + 5,0 тл	15,7	14,4	395	87	4,7
5	ПЭНП + 10 тл	16,5	15,8	165	88	5,4
6	ПЭНП + 20 тл	15,1	14,5	75	89	6,5
7	ПЭНП + 30 тл	13,7	13,4	20	90	4,4
8	ПЭМА	14,2	13,3	355	88	3,0
9	ПЭМА + 0,5 тл	15,6	14,8	385	88	3,1
10	ПЭМА + 1,0 тл	16,3	15,5	390	88	3,4
11	ПЭМА + 5,0 тл	17,0	16,2	295	90	5,2
12	ПЭМА + 10,0 тл	16,2	15,4	120	91	5,8
13	ПЭМА + 20,0 тл	15,6	14,9	85	93	6,8
14	ПЭМА + 30,0 тл	14,2	14,0	30	94	5,6
15	ПЭМА + 1,0 тл + 1,0 ап	17,0	16,3	370	91	3,9
16	ПЭМА + 5,0 тл + 1,0 ап	18,4	17,4	300	93	3,4
17	ПЭМА + 10,0 тл + 1,0 ап	18,1	17,4	135	97	3,8
18	ПЭМА + 20,0 тл + 1,0 ап	16,3	15,2	90	97	2,7
19	ПЭМА + 30,0 тл + 1,0 ап	15,2	14,6	30	98	1,9
20	ПЭМА + 1,0 тл + 2,0 ап	17,3	15,9	350	92	3,3
21	ПЭМА + 5,0 тл + 2,0 ап	19,0	18,1	310	94	3,5
22	ПЭМА + 10,0 тл + 2,0 ап	18,5	17,7	120	95	3,3
23	ПЭМА + 20,0 тл + 2,0 ап	16,8	16,4	95	99	2,3
24	ПЭМА + 30,0 тл + 2,0 ап	15,0	14,9	35	100	1,8

тальк - тл, аппрет - ап

наночастицами талька (9–14) и, наконец, введение аппретированных наночастиц талька в состав ПЭМА (15–24). Как видно из таблицы 1, при введении наночастиц талька в состав ПЭНП происходит возрастание прочностных показателей с максимумом при 10% масс. При этом установлено, что с ростом концентрации наполнителя до 30% масс. наблюдается постоянное увеличение теплостойкости композитов от 86 до 90°C. В зависимости от концентрации талька ПТР образцов изменяется по определенной закономерности. В частности, найдено, что с повышением концентрации талька наблюдается общая тенденция к увеличению ПТР композитов с максимумом при 20% масс. содержания талька. Интерпретируется это тем, что все природные минералы, включая тальк, характеризуются слоистой структурой, в межслоевом пространстве которой содержится глицерин и различные полярные поверхностно-активные органические вещества (ПАВ) [11, 12]. Именно это обстоятельство способствует тому, что в процессе переработки и термомеханического воздействия на расплав композита увеличивается вероятность интеркаляции макроцепей в межслоевое пространство. Есть основание полагать, что после интеркаляции макроцепей в межслоевое пространство происходит процесс распада (эксфолиации) слоистых структур на более мелкие. Именно в результате эксфолиации происходит миграция ПАВ и полярных жидкостей непосредственно в расплав полимерного композита, которые подобно агентам смазки способствуют улучшению текучести расплава. И, чем больше концентрация нанодисперсного талька, тем больше возрастает эффект улучшения текучести расплава композита. Однако следует иметь в виду, что при определенных условиях, наряду с увеличением концентрации наполнителя, в полимерной матрице возрастает число наночастиц в единице объема полимерной матрицы, которые способствуют повышению вязкости расплава. Так, например, установлено, что при концентрации талька свыше 20% масс. происходит закономерное снижение ПТР образцов. Но, несмотря на снижение ПТР, их значения остаются всегда выше, чем у исходного ПЭНП. Это обстоятельство имеет весьма важное значение для осуществления переработки нанокомпозитов методами литья под давлением и экструзии.

Необходимо отметить, что эффективность действия наночастиц талька проявляется не только в способности интеркаляции макроцепей полимерной матрицы в межслоевое пространство с последующей их эксфолиацией. Важным и вполне допустимым моментом является формирование нанометрового монослоя полимера на развитой поверхности наночастицы. Это обстоятельство способствует равномерному диспергированию наночастиц в полимерном

объеме, что является весьма важным моментом для осуществления механо-химического синтеза композитных материалов в сравнительно мягком технологическом режиме.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что необходимо соблюдение определенных технологических условий, способствующих протеканию в расплаве физических процессов интеркаляции и эксфолиации. Именно эти процессы являются ответственными за высокие физико-механические свойства алюмо-силикатных нанокомпозитов и их способность перерабатываться всеми известными методами.

Однако если в качестве полимерной матрицы использовать ПЭМА (образец 8), то в этом случае отмечается некоторое возрастание физико-механических характеристик наполненных тальком нанокомпозитов. Если сопоставить свойства исходного ПЭНП и ПЭМА, то можно установить заметное улучшение свойств образцов, модифицированных малеиновым ангидридом. Снижение наблюдается только таких показателей как относительное удлинение и частично ПТР. Введение полярных групп в состав ПЭНП в режиме расплава в определенной степени вносит свои коррективы в изменение кинетики и механизма кристаллизации полимерной матрицы и композитов на его основе. Безусловно, все эти факторы будут влиять на процесс формирования надмолекулярной структуры, которая ответственна за изменение комплекса деформационно-прочностных свойств и физико-химических характеристик композитных материалов [9–13].

Если провести сравнительный анализ нанокомпозитов, полученных на основе ПЭМА и талька (образцы 9–14), можно установить, что в этих образцах наблюдается некоторое улучшение прочностных свойств и теплостойкости. Достаточно отметить, что теплостойкость нанокомпозитов на основе ПЭМА возрастает от 88 до 94°C. Максимальное значение разрушающего напряжения образцов достигается при 5,0% масс. концентрации и составляет 17,0 МПа. Некоторое возрастание прочности нанокомпозитов обусловлено полярностью ПЭМА, при которой улучшается совместимость смешиваемых компонентов смеси.

Рассмотрим, как процесс аппретирования наночастиц кремний-органическим соединением влияет на закономерность изменения их физико-механических свойств (образцы 15–24). Анализируя данные в таблице 1, можно установить, что введение аппретированных наночастиц талька в состав ПЭМА сопровождается существенным ростом прочностных показателей и теплостойкости композитных материалов. При этом максимальное значение разрушающего напряжения и предела текучести при растяжении дости-

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПЭМА с аппретированными частицами грубодispersного талька (размер частиц 1–2 мкм).

№№	Состав нанокомпозита, % масс.	Предел текучести при растяжении, σ_B , МПа	Разрушающее напряжение, σ_B , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
1	ПЭМА + 1,0 тл + 1,0 ап	15,6	15,0	345	89	3,5
2	ПЭМА + 5,0 тл + 1,0 ап	16,6	15,6	215	90	2,8
3	ПЭМА + 10,0 тл + 1,0 ап	17,1	16,3	105	92	2,2
4	ПЭМА + 20,0 тл + 1,0 ап	14,8	14,5	45	92	1,9
5	ПЭМА + 30,0 тл + 1,0 ап	14,1	13,9	20	94	1,5
6	ПЭМА + 1,0 тл + 2,0 ап	15,3	14,7	320	91	3,0
7	ПЭМА + 5,0 тл + 2,0 ап	16,5	15,5	190	92	2,5
8	ПЭМА + 10,0 тл + 2,0 ап	17,5	16,9	90	92	1,8
9	ПЭМА + 20,0 тл + 2,0 ап	15,0	14,8	35	93	1,5
10	ПЭМА + 30,0 тл + 2,0 ап	14,5	14,3	20	95	1,2

гается также при сравнительно низкой концентрации талька, равной 5,0% масс. Теплостойкость аппретированных нанокомпозитов в составе ПЭМА возрастает от 88 до 100°C. Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате протекания золь-гель реакции между гидроксильными группами аппрета, частиц наполнителя и полимерной матрицы образуются гибридные гели, которые, собственно, и определяют относительно высокие значения прочности и теплостойкости нанокомпозитов. Преимущество такого метода модифицирования полимеров заключается еще и в том, что формирование сетчатой структуры на поверхности наночастиц и образование ковалентной связи с аппретом и полимерной матрицей практически сводит к минимуму вероятность их агломерации.

Дериватографический метод исследования температуры плавления нанокомпозитов показал, что температура их плавления превышает изменение при относительно высоких концентрациях талька, в пределах 20–30% масс., а также в образцах 15–24. Так, например, если у исходного ПЭМП температура плавления составляет 101°C, то при введении 20% масс. талька и больше величина этого показателя возрастает до 103°C. В то же время, при введении такого же количества уже аппретированного талька в состав ПЭМА температура плавления возрастает от 103°C (для исходного ПЭМА) до 107°C для нанокомпозитов. Последнее обстоятельство еще раз подтверждает сам факт формирования сшитой структуры в химически модифицированных нанокомпозитах.

Представлялось интересным изучить влияние размера частиц талька на характер изменения свойств. Так, например, в таблице 2 приводятся результаты исследования влияния концентрации относительно грубодispersного талька (размер частиц 1–2 мкм) на основные физико-механические свойства композитов на основе ПЭМА. Сопоставляя данные, представленные в таблицах 1 и 2, можно установить, что, в отличие от наночастиц, введение сравнительно грубодispersного талька способствует некоторому снижению свойств. Характерно, что, если для нанокомпозитов максимальное значение прочности достигается при 5,0% масс. содержания талька, то у грубодispersных максимум прочности имеет место при 10% масс. его содержании. Интерпретируется это тем, что в 1 г нанодispersного талька число частиц выше, чем в 1 г грубодispersного наполнителя. Очевидно, что частицы талька в расплаве композита образуют гетерогенные центры зародышеобразования. Гомогенные и гетерогенные центры зародышеобразования в процессе охлаждения перерастают в центры кристаллизации с образованием мелкодispersных сферолитных образований. Определенное число частиц талька принимает участие в образовании гетерогенных центров кристаллизации, а другая часть в процессе роста сферолитных образований вытесняется в межсферолитное аморфное пространство. И по мере накопления этих частиц в аморфных областях уменьшается подвижность «проходных» макроцепей, в результате чего возрастает жесткость и хрупкость композитного материала при одноосной деформации.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к выводам:

- Введение аппретированного талька, полученного в процессе золь-гель реакции, в состав привитого сополимера (ПЭМА) способствует формированию сшитой структуры и повышению прочностных показателей нанокомпозитов с максимумом при 5,0% масс. содержании талька.

- При введении грубодispersного талька с размером частиц 1–2 мкм максимальное значение прочностных свойств проявляется при его 10% масс. содержании в составе ПЭМА.

- Теплостойкость композитов возрастает пропорционально концентрации вводимого талька.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
2. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, с. 32–41.
3. Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal. №4 (4). 2016. p.60–65.
4. Стегно Е.В., Лалаян В.М., Грачев А.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. Свойства гибридных смесей полиоксида бора и сополимера этилена с винилацетатом // Все материалы. Энциклопедический словарь. 2018. № 5. с. 1–7.
5. Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Косева Н.С., Кахраманлы Ю.Н., Мамедли У.М. Гибридные нанокомпозиты на основе полипропилена и клинотилолита. // Пластические массы, 2019, №3–4, с. 32–34.
6. Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В. Гибридные нанокомпозиты на основе функционализированного полиэтилена высокой плотности и аппретированного бентонита. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №7, с. 17–25.
7. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов. // Полимерные материалы, 2008, №3, с. 4–14.
8. Сирота А.Г., Бугоркова В.С. Об эффективности полярных модифицирующих добавок к полиэтилену // Пластические массы, 2010, № 5, с. 6–11.
9. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых материалов, Киев: изд. Академия наук Укр. ССР, 1961, 275 с.
10. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. и др. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве. // Пластические массы, 2013, №5, с. 39–43.
11. Песецкий С.С., Богданович С.П. Нанокомпозиты, получаемые диспергированием глин в расплавах полимеров. // Тез. докл. Междуна. научно-технич. конфер. «Полимерные композиты и трибология», г. Гомель, 2015, с. 5.
12. Слепцова С.А., Афанасьева Е.С., Григорьева В.П. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами. // Трение и износ, 2009. – Т. 30. – № 6. – с. 587–593.
13. Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Мамедли У.М., Гасанова А.А., Чалабиева А.З. Кинетические закономерности кристаллизации композитов на основе блок пропилен-этиленового сополимера и минеральных наполнителей. // Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, вып. 4 (40), с. 135–140.

Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена

Investigation of the influence of carbon nanofillers on the properties of polypropylene-based composites

Н.Ф. МАЙНИКОВА¹, А.Ю. ЯРМИЗИНА¹, Д.В. ТРОФИМОВ¹,
Н.В. КОСТРОМИНА², Т.П. КРАВЧЕНКО², К.А. ЯКОВЛЕВА²

N.F. MAINIKOVA¹, A.YU. YARMIZINA¹, D.V. TROFIMOV¹,
N.V. KOSTROMINA², T.P. KRAVCHENKO², K.A. YAKOVLEVA²

¹ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

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

¹ Tambov State Technical University

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

teplotehnika@nnn.tstu.ru

В работе представлено влияние углеродных нанонаполнителей на физико-механические и теплофизические свойства полипропилена. Предложены эффективные способы гомогенизации системы при введении нанонаполнителей. Показана возможность использования углеродных нанонаполнителей для создания композитов на основе полипропилена с комплексом регулируемых свойств.

Ключевые слова: полипропилен, модификация нанонаполнителями, теплофизические свойства, физико-механические свойства

The paper presents the effect of carbon nanofillers on the physicomachanical and thermophysical properties of polypropylene. Effective methods for homogenizing the system with the introduction of nanofillers are proposed. The possibility of using carbon nanofillers to create composites based on polypropylene with a set of controlled properties is shown.

Keywords: polypropylene, modification by nanofillers, thermophysical properties, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-23-25

В литературе представлены данные, показывающие перспективы использования углеродных нанотрубок, нановолокон, частиц графена в качестве эффективных модификаторов характеристик полиолефинов – как технологических свойств, так и эксплуатационных [1–2]. Несмотря на наличие ряда результатов, полученных в этой области, до настоящего времени общая концепция наполнения неполярных полимеров углеродными нанонаполнителями в литературе отсутствует.

Включение углеродных нанонаполнителей в полиолефиновую матрицу является очень привлекательным способом сочетания механических и теплофизических свойств наноструктур с преимуществами композиционных материалов на основе полиолефинов. Уникальные свойства углеродных наноструктур делают их идеальными армирующими агентами в полимерных матрицах, однако низкая совместимость таких модификаторов с полиолефиновой матрицей ограничивает их использование и создает сложности при диспергировании их в полимерной матрице: углеродные наномодификаторы склонны к образованию кластеров, к тому же взаимодействие между компонентами композита остается слабым [3–5].

Диспергировать нанотрубки, нановолокна, частицы графена в неполярной полимерной матрице, такой как полиолефины, достаточно сложно. Чтобы в полной мере реализовать свойства углеродных наноструктур, необходимы протяженная межфазная площадь между наноструктурами и полимером и сильное межфазное взаимодействие. Использование растворной технологии не позволяет достичь целей наномодифицирования, и, как следствие, свойства такого композита значительно уступают теоретическим ожиданиям: физико-механические свойства полиолефинов, армированных углеродными нанонаполнителями, значительно не улучшаются, так как слабая межфазная адгезия на границе раздела фаз полимер

– нанонаполнитель препятствует эффективной передаче напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю [6–7].

Введение нанонаполнителей в расплав при интенсивных сдвиговых нагрузках является альтернативным методом для термопластичных полимеров. Преимущества этой технологии – высокая производительность, совместимость со стандартными промышленными технологиями переработки полиолефинов, стандартное оборудование. В связи с этим растет интерес к включению углеродных нанотрубок в матрицы крупнотоннажных полимеров для получения материалов с улучшенными характеристиками [8–10].

Работа посвящена созданию композитов на основе промышленных марок пропилен и углеродных нанонаполнителей с акцентом на методы переработки, используемые для производства этих материалов. Рассмотрено влияние углеродных нанонаполнителей на физико-механические и теплофизические свойства. Обсуждаются также аспекты модификации углеродных нанотрубок с целью повышения термостойкости материалов.

Для исследования были использованы нановолокна и нанотрубки российского производства, которые были получены на биметаллических (Co/Mo и Co/MgO) катализаторах путем каталитического химического осаждения из газовой фазы, а также графен (удельная поверхность которого составляет 1832 м²/г).

В качестве полимерной матрицы использовали полипропилен (полипропилен марки 01030, обладающий высокой устойчивостью к термоокислительному старению, повышенной устойчивостью к выцветанию и химически агрессивным средствам, антистатическими свойствами).

Для смешения нанокомпозитов использовался двухшнековый лабораторный экструдер (температура от 190 до 230°C). После сухого смешивания все компоненты добавляли одновременно в

Табл. 1. Влияние углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена.

Состав композиции	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при разрыве, МПа	Усадка, %
Полипропилен	2,7	36	70	38	1,72
Полипропилен + 1 масс.% углеродные нановолокна	3,1	44	86	49	1,74
Полипропилен + 0,1 масс.% углеродные нанотрубки	2,8	38	72	47	2,01
Полипропилен + 0,01 масс.% частицы графена	3,4	42	93	52	1,66

бункер. Для оценки свойств получали образцы под давлением при 190–230°C на литьевой машине KuASY 195/32-I [5–7].

Промышленно производимые углеродные нанонаполнители неизбежно содержат примеси, имеют разную хиральность, высокое взаимодействие Ван-дер-Ваальса, что приводит к агрегации углеродных структур и затрудняет их равномерное распределение в термопластичной матрице. Для равномерного диспергирования нанонаполнителей в полипропиленовой матрице дополнительно применяли ультразвуковой смеситель МОД МЭФ-91. Полипропиленовые нанокомпозиты готовили путем разбавления концентрата на основе олигооксипропиленгликоля – нанонаполнителя в матрице полипропилена при смешении в расплаве [5–7]. Затем под давлением были отлиты стандартные образцы для испытаний на растяжение, удар и изгиб.

Физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов в значительной степени зависят от диспергирования наполнителя и межфазного взаимодействия на границе раздела. Эффективная передача напряжений на границе раздела полипропилен – нанонаполнитель обуславливает высокие прочностные характеристики материала при оптимальном содержании нанонаполнителя (углеродные нановолокна – 1 масс.% в полипропиленовой матрице, углеродные нанотрубки – 0,1 масс.%, графен – 0,01 масс.%) [7]. Выше оптимального содержания нанонаполнителя снижают физико-механические свойства из-за агломерации.

В таблице 1 представлены свойства нанонаполненного полипропилена.

Можно отметить, что большую эффективность в качестве армирующего наполнителя полипропилена показали углеродные нановолокна по сравнению с углеродными нанотрубками, вероятно, это связано с повышенной анизодиаметричностью первых, позволяющей достичь большего числа контактов между матрицей и наполнителем в расчете на одну структурную единицу наполнителя – так, прочность при изгибе повышается на 22%, прочность при разрыве – на 29%, ударная вязкость – на 23%.

В случае использования графена эффект значительного упрочнения композита и увеличения его ударной вязкости при степени наполнения 0,01 масс.% предположительно можно связать с двумя обстоятельствами: в образовании контактов между матрицей и наполнителем используются обе поверхности графена, тогда как в случае углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон используется лишь одна внешняя поверхность; не исключены «сквозные» взаимодействия «матрица – матрица» через слой графена, толщина которого приблизительно соответствует атомному диаметру углерода [4, 9].

Кроме того, при применении ультразвукового воздействия при введении частиц графена происходит их дезагрегация за счет так называемого расклинивающего эффекта. Как известно, ультразвуковой излучатель создает волны с большой частотой, макромолекулы и агрегаты начинают совершать колебания под действием звуковой волны, в среде попеременно создается то давление, то разрежение, возникают большие локальные давления, образуются сферические ударные волны, которые и приводят к разрушению агломератов нанонаполнителя.

Результаты триботехнических, теплофизических испытаний и термогравиметрического анализа показывают:

- повышение устойчивости наномодифицированных образцов к абразивному износу: потеря массы при абразивном износе для немодифицированного полипропилена – 16%, для систем полипропилен – углеродные нанотрубки и полипропилен – углеродные нановолокна этот показатель составил 9–8%.

- наблюдалось повышение деформационной устойчивости нанонаполненных образцов при повышенных температурах (теплостой-

кость по Вика для систем полипропилен – углеродные нановолокна 104–106°C).

- повышение термостойкости нанонаполненного полипропилена (снижение массы на 50% для систем полипропилен – углеродное нановолокно происходит при температуре 392°C). Повышение температуры разложения модифицированных композиций может быть связано с барьерным эффектом углеродных наноструктур, которые при хорошем диспергировании образуют барьер, препятствующий диффузии кислорода, замедляя деструкцию полимера.

С целью определения степени кристалличности полипропилена в нанокомпозитах (β), температуры кристаллизации ($T_{\text{кристалл.}}$), температуры плавления ($T_{\text{плавл.}}$), температурного пика плавления ($T_{\text{пик плавл.}}$), энтальпии кристаллизации были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (таблица 2).

Таблица 2. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии кристаллизационных процессов при введении в полипропиленовую матрицу углеродных нанонаполнителей.

Состав	$T_{\text{плавл.}}$, °C	$T_{\text{пик плавл.}}$, °C	Энтальпия, Дж/кг	$T_{\text{кристалл.}}$, °C	β , %
Полипропилен	154	172	92	118	76
Полипропилен + 1 масс.% углеродные нановолокна	155	171	94	156	81
Полипропилен + 0,1 масс. % углеродные нанотрубки	155	168	93	125	79
Полипропилен + 0,01 масс.% частицы графена	155	169	106	118	90

Установлено, что системы полипропилен – углеродные нанонаполнители демонстрируют явный эффект кристаллизации при более высоких температурах по сравнению с полипропиленом. Наблюдается увеличение энтальпии плавления в нанонаполненных образцах. При этом наиболее эффективными зародышеобразователями являются частицы графена, что может быть связано с их высокой удельной поверхностью. Эффект зародышеобразования углеродных нанонаполнителей в полипропиленовой матрице, вызывающий ориентацию макромолекул и повышение степени кристалличности, позволяет управлять свойствами нанонаполненных полипропиленовых композиционных материалов: происходит структурообразование прилегающих к поверхности углеродных наночастиц слоев полимера под действием π -электронов на поверхности графена, углеродных нанотрубок и нановолокон. Несмотря на изменение надмолекулярной структуры, макромолекулы полипропилена обладают высокой сегментальной подвижностью – температура плавления композиций практически не изменяется.

Одним из направлений использования композитов на основе полимеров являются теплопроводящие композиты, которые рассеивают тепловую энергию, создаваемую электронными, оптоэлектронными и фотонными устройствами и системами. Высокая теплопроводность делает углеродные нанонаполнители наиболее перспективными добавками для теплопроводящих композитов. Морфология нанонаполнителей в полимерной матрице существенно влияет на теплопроводность композитов. Теплопроводность, которая указывает на способность материала проводить тепло,

очень высока в углеродных нановолокнах, нанотрубках, графене, следовательно, ожидается, что теплопроводность полимера может быть улучшена путем добавления углеродных нанонаполнителей. Таким образом, в работе они были использованы для получения теплопроводящих полипропиленовых нанокомпозитов методом динамической калориметрии [10–12]. На рисунке 1 представлены зависимости теплопроводности нанонаполненных полипропиленовых композиций в зависимости от типа нанонаполнителя и температуры.

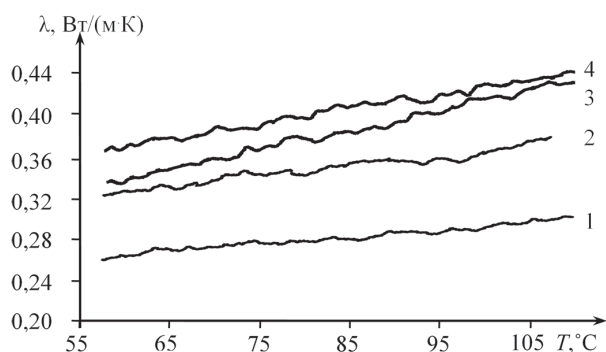


Рис. 1. Влияние углеродных нанонаполнителей на теплопроводность композитов на основе полипропилена. 1 – ненанополненный полипропилен, 2 – 0,1 масс.% углеродные нанотрубки, 3 – 1 масс.% углеродные нановолокна, 4 – 0,01 масс.% частицы графена.

Существует множество факторов, влияющих на теплопроводность полимерных нанокомпозитов, таких как дефекты углеродных наноструктур, ориентация нанонаполнителей в полимере, модификация поверхности. Существует нижний предел содержания нанонаполнителя, при котором проводимость композита значительно увеличивается. Как видно из представленных на рис. 1 данных, величины теплопроводностей модифицированных полипропиленовых композитов, содержащих 0,01 масс.% частиц графена, 0,1 масс.% углеродных нанотрубок или 1 масс.% углеродных нановолокон, повышаются незначительно. Обычно тепло переносится двумя модами: колебаниями решетки (фононы) и свободными электронами. В полимерах и полимерных нанокомпозитах эффективность теплообмена зависит от количества фононных колебаний из-за отсутствия свободных электронов. Поэтому, чтобы получить максимальный теплообмен и, следовательно, высокую теплопроводность, рассеивание фононов должно быть минимизировано. В полимерных нанокомпозитах наблюдается большое межфазное сопротивление тепловому потоку между внешней поверхностью нанонаполнителя и полимерной матрицей. Это несоответствие вызывает рассеивание фононов и, как следствие, уменьшение ожидаемого значения теплопроводности. При низком значении порога содержания нанонаполнителя в полимерной матрице повышенные значения теплопроводности могут быть достигнуты более равномерным диспергированием наноуглеродных структур в полимерной матрице и повышением взаимодействия в поверхностном слое.

Среди термопластичных матриц полипропилен является одним из наиболее интересных для производства нанонаполненных композитов, даже если межфазное взаимодействие все еще является слабым местом. В исследовании получены результаты, позволяющие расширить области использования полипропилена. Установлено, что углеродные нанонаполнители являются эффективными

регуляторами физико-механических, абразивных свойств, термостойкости полипропилена. Было продемонстрировано, что введение нанонаполнителей влияет на кристаллическое поведение и структуру полипропиленовой матрицы, в частности, ускоряются механизмы гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов. Микроструктура и распределение нанонаполнителей в матрице полипропилена очень важны для получения материала с высокими эксплуатационными характеристиками. В настоящее время ведутся работы по усилению межфазного слоя на границе раздела в нанонаполненных полипропиленовых композитах.

Литература

1. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ. – СПб.: Научные основы технологии, 2014. – 744 с.
2. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
3. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №1. – С. 27–47.
4. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. – 368 с.
5. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями // Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29–32.
6. Kravchenko T.P., Gorbunova I.Y., Filatov S.N., Kerber M.L., Rakov E.G., Kireev V.V. Polypropylene-based nanostructured materials // International Polymer Science and Technology. – 2017. – V. 44. – № 4. – P. 45–47.
7. Shitov D.Y., Kravchenko T.P., Budnitskii Y.M., Lin N.Z., Osipchik V.S. Polyolefin-based nanocomposites // International Polymer Science and Technology. – 2016. – V. 43. – № 6. – P. 9–12.
8. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 12–20.
9. Алексеев А.Г. Графен. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2014. – 168 с.
10. Mainikova N.F., Nikulin S.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Kladovshchikova O.I., Hoang N.L., Kostromina N.V. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42. – № 11. – P. 35–38.
11. Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Балашов С.В., Ляшков В.И., Орлов В.В. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2001. – Т. 7. – №1. – С. 35–44.
12. Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Ляшков В.И., Балашов С.В. Измерительно-вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов // Заводская лаборатория. – 2001. – Т. 67. – № 8. – С. 35–37.

Влияние модифицированного акриламидом Na⁺-монтмориллонита на структуру и свойства полипропилена

Influence of Na⁺-montmorillonite modified with acrylamide on the structure and properties of polypropylene

М.Б. БЕГИЕВА, Д.Б. АМШОКОВА, Л.Р. ПАШТОВА, Р.Ч. БАЖЕВА, А.М. ХАРАЕВ

M.B. BEGIEVA, D.B. AMSHOKOVA, L.R. PASHTOVA, R.CH. BAZHEVA, A.M. KHARAEV

Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М.Бербекова

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

bsk@kbsu.ru

Получен монтмориллонит натриевой формы из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика). Оработана методика модифицирования монтмориллонита натриевой формы с использованием акриламида. Структура органоглины подтверждена ИК-спектроскопией. Композиты на основе полипропилена и модифицированного монтмориллонита получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science&Technology. Структура полученных композитов исследована с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Приведены результаты испытаний полученных композитов – показатель текучести расплава, ударная вязкость по Изоду, модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве, по которым оценивались физико-механические свойства. Показано, что по сравнению с ненаполненным полипропиленом у полимерных композитов с 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость на 31,61% (без надреза) и на 12,8% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 8,3%; модуль упругости при растяжении на 10,3%. При наполнении полипропилена 5 мас.% органоглины у композитов повышаются: ударная вязкость на 12,60% (без надреза) и на 10,52% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются как в предыдущем случае. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к некоторому уменьшению механических показателей. Акриламид можно использовать в качестве модификатора органоглины, он является легко доступным и дешевым, применяется в многотоннажном производстве. Полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов.

Ключевые слова: акриламид, композит, полипропилен, модифицированный Na⁺- монтмориллонит

Sodium form montmorillonite was obtained from natural clay from the Gerpegezh deposit (Kabardino-Balkarian Republic, Russia). A procedure has been developed for modifying the sodium form of montmorillonite using acrylamide. The structure of the organoclay was confirmed by IR spectroscopy. Composites based on polypropylene and modified montmorillonite are obtained by melt mixing on a twin-screw extruder from JiangsuXindaScience & Technology. The structure of the obtained composites was investigated using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

The results of testing the obtained composites, which were used to evaluate the physical and mechanical properties, are presented: the melt flow index, impact strength according to Izod, modulus of elasticity, ultimate strength and elongation at break. Compared to unfilled polypropylene, polymer composites with 3 wt.% organoclay are shown to increase: impact strength by 31.61% (without notch) and 12.8% (with notch of 5 mm); modulus of elasticity in bending by 8.3%; tensile modulus by 10.3%. When polypropylene is filled with 5 wt.% organoclay, the composites show increased: impact strength by 12.60% (without notch) and by 10.52% (with an notch of 5 mm); the modulus of elasticity in bending and tension are the same as in the previous case. A further increase in the content of organoclay to 7 wt.% leads to a slight decrease in mechanical properties. Acrylamide can be used as a modifier of organic clay; it is easily accessible and cheap, used in large-scale production. The resulting composites can be used as structural materials.

Keywords: acrylamide, composite, polypropylene, modified Na⁺-montmorillonite

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-26-29

Введение

Ранее в работах [1–12] было показано, что для формирования интеркалированной и эксфолированной структур органоглины необходимо использовать катионогенный модификатор с не менее чем 16–18 группами CH₂ в основной жирно-алифатической цепи [13] при оптимальной концентрации 25–75 масс.% от катионной обменной емкости (КОЕ) глины.

Подобные структуры органоглины позволяют решить проблему совместимости органических и неорганических составляющих, что является весьма актуальной проблемой для получения новых полимерных нанокомпозитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами по сравнению с полимерным аналогом.

При этом удалось достичь повышения модуля упругости ПЭ на 50%, предела прочности на 20% и возрастания барьерных свойств

нанокомпозитов [6, 7]. Авторами [14, 15] отмечено, что использование слоистого наполнителя в качестве антипирена уменьшает на 30–50% скорость тепловыделения при горении нанокомпозитов относительно ненаполненного полиолефина.

Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшает проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства, однако такие ПАВ являются достаточно дорогостоящими модификаторами.

Авторами [16] были использованы в качестве модификатора Na⁺-формы монтмориллонита диаллильные производные аминокислот. Было показано, что при наполнении ПП 3 мас.% органоглины ударная вязкость повышается на 793,3%, модуль упругости при изгибе – на 115,75%, модуль упругости при растяжении – на 133,11%. В случае наполнения ППС 5 мас.% органоглины ударная вязкость повышается на 686,88%, модуль упругости при изгибе

– на 151,25%, модуль упругости при растяжении – на 127,56%. В случае наполнения ППС 7 мас.% органоглины наблюдается некоторое уменьшение механических показателей – ударная вязкость увеличивается лишь на 556,63%, модуль упругости при изгибе – на 149,88%, модуль упругости при растяжении – на 130,00% по сравнению с полимерным аналогом, при этом наблюдается уменьшение скорости распространения пламени на 74–79% [17].

В настоящее время подбор модификатора глины, легко доступного и дешевого, который можно было бы применять в многотоннажном производстве, является весьма актуальной проблемой.

Анализ литературных данных показывает, что особенности получения композитов на основе Na⁺-монтмориллонита и акриламида на основе полипропилена ранее не изучались.

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика) с использованием акриламида, структурно отличающегося от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований, и изучение влияния наночастиц слоистых силикатов на свойства и структуру композитов на основе полипропилена.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на гомополимере полипропилена марки PPG 1035-08 (далее ПП), товарное наименование – Ставролен, с индексом показателя текучести расплава (ПТР) = 3 г/10 мин.

В качестве модификатора использовали акриламид ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$) (2-пропенамид, амид акриловой кислоты) (AA) – ММ = 71,08, $T_{\text{пл}} = 84 \pm 5$ [18].

Активированную Na⁺-форму монтмориллонита (Na⁺-MMT) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика) по методике [19], катионообменная емкость глины 95 мг-экв/100г глины. Наличие катионов Ca^{2+} контролировали по полосам поглощения в ИК-спектрах, характерным для кальцита.

Модифицированный Na⁺-MMT-AA получали адсорбцией на Na⁺-MMT 30%-ного водного раствора AA.

Композиты получали добавлением 3–7 мас.% модифицированной органоглины в полимер ППС. Готовились сухие смеси компонентов, затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science&Technology с диаметром шнека 20 мм при температуре 210–230°C и скоростью вращения шнека 120–150 об/мин. Затем экструдаты гранулировались и использовались для изготовления соответствующих образцов для исследований.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 230–240°C, температуре формы 100°C и давлении запаривания 8 бар.

Физико-механические испытания проводили по следующим методикам: показатель текучести расплава (ПТР) – по ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду – по ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами – согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3}$ с⁻¹.

Измерения микротвердости НВ по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24 621-91 на твердомере модели Hildebrand) после 1 с (максимальная величина НВ) и 15 с (величина НВ после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Образцы для измерения НВ имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм.

ИК-спектры регистрировались на спектофотометре Spekord M-82 в области 4000–400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивали с порошком КВг и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95%. Навески во всех случаях были одними и теми же, что позволяло сравнивать результаты спектральных исследований.

Структуру полученных композитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на компактном порошковом дифрактометре D2 PHASER и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Vega 3 TESCAN с рентгеновским детектором для микроанализа X-MAX OXFORD.

Результаты и их обсуждение

Акриламид (AA) – легко доступный и дешевый мономер, применяемый в многотоннажном производстве. Характерные валентные колебания AA фиксируются для первичных амидов N–H, связанных водородными связями: антисимметричные 3352 см⁻¹, симметричные 3198 см⁻¹; перекрывание валентного колебания C=O и первой амидной полосы: 1679 см⁻¹; деформационное колебание N–H (вторая амидная полоса): 1617 см⁻¹; валентное колебание C–N: 1432 см⁻¹; широкая полоса деформационного внеплоскостного колебания N–H: 700–600 см⁻¹ вторичных и третичных амидов. Первичные и вторичные амиды часто ассоциированы. Вследствие этого в твердом состоянии первая амидная полоса может быть смещена на 30–40 см⁻¹ в низкочастотную сторону (рис. 1а).

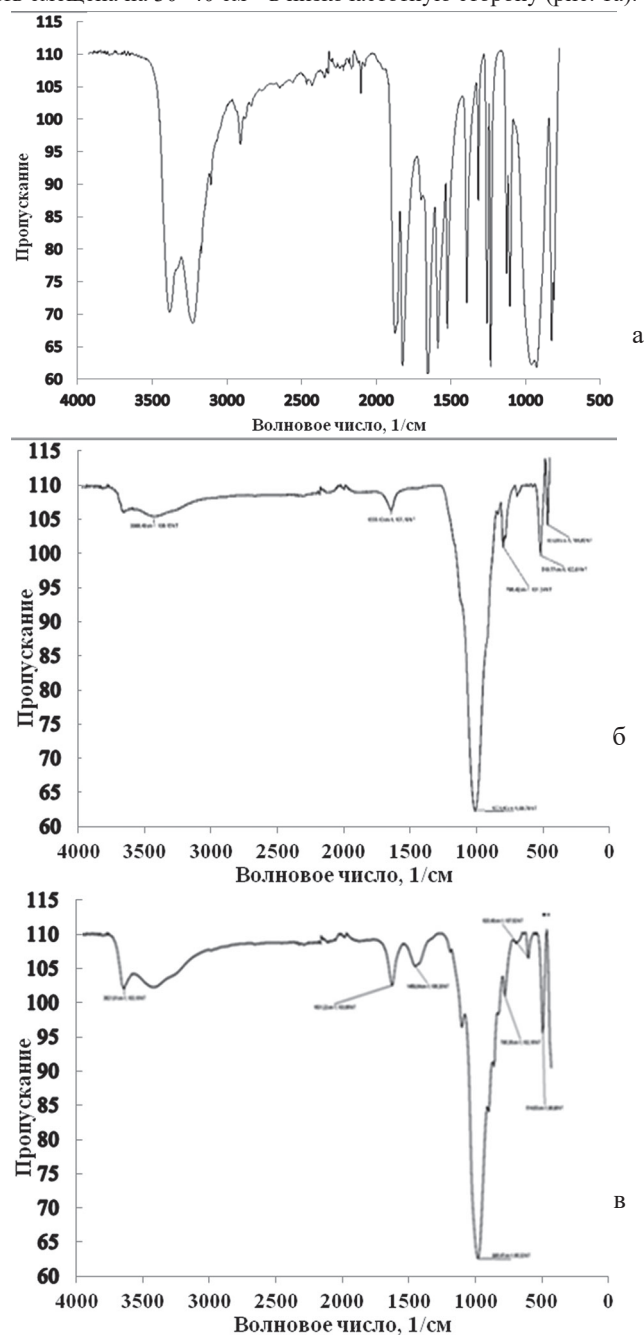


Рис. 1. ИК-спектр AA (а); Na⁺-MMT(б); модифицированной органоглины Na⁺-MMT-AA (в).

На ИК-спектре Na⁺-MMT присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см⁻¹ свободной и ассоциированной формы Si–OH, 1635 см⁻¹ (деформационные колебания адсорбированных молекул H₂O), широкая полоса поглощения в области 970–1100 см⁻¹,

относящаяся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–1453 см⁻¹, характерные для карбонатной группы (рис. 1б).

На ИК-спектре модифицированной органоглины Na⁺–ММТ–АА (рис. 1в) наблюдается некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si–OH, широкой полосы поглощения, относящейся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Появляется интенсивная полоса поглощения в области 1453–1460 см⁻¹, характерная для валентных колебаний Н–N группы.

Наличие полярной CONH₂ концевой группы в молекуле АА способствует проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката. На это же указывает практически полное исчезновение полосы 2230–2240 см⁻¹ от аммонийного катиона, который сменил неорганический катион из Na⁺–ММТ, и практически полное исчезновение полосы 2840 см⁻¹, характерные для валентного колебания алифатических С–Н групп (рис. 1а). Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см⁻¹ вызвана присутствием остаточной влаги, ОН-группам Na⁺–ММТ и ОН-группам силиката соответствует полоса поглощения при 3626 см⁻¹. При этом характерные валентные колебания для первичного амида N–H, связанные водородными связями – антисимметричные 3352 см⁻¹, симметричные 3198 см⁻¹ – исчезают. По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота АА частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной ОН-группы, которая содержится в Na⁺–ММТ, в силу чего органо-глина приобретает гидрофобные свойства [20].

Эти предположения были подтверждены методами РСА. На рис. 2 представлены дифрактограммы композита с 3 мас.% органоглины, Na⁺–ММТ, содержащего АА, и чистого ППС.

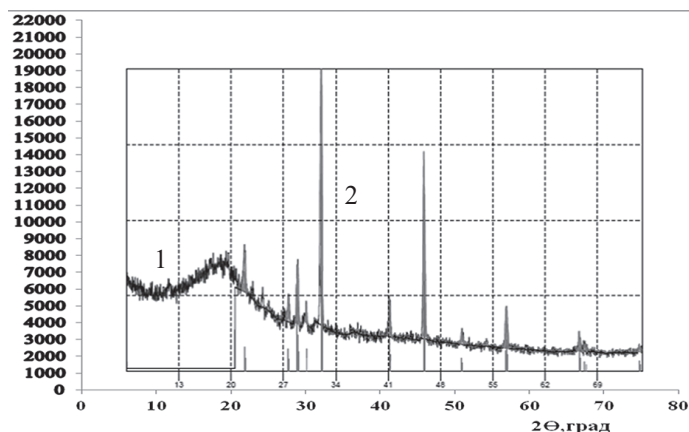


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для чистого ППС (1) и композита с 3 мас.% органоглины Na⁺–ММТ, содержащего АА (2).

Из рис. 2 (2) видно, что для композита ППС с 3 мас.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры $2\theta = 22,53^\circ$ ($d_{001} = 4,63$), $2\theta = 28,31^\circ$ ($d_{001} = 3,51$), $2\theta = 29,65^\circ$ ($d_{001} = 3,34$).

Таблица 1. Механические свойства композитов.

Состав	ПТР, г/10 мин	Твердость по Шору, D 1/15 с	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м ² (без надр.разр.)/ (с надр.разр.)	Модуль упругости при изгибе, МПа	Модуль упругости при растяжении МПа, (1/10) мм/мин	Предел текучести, МПа	Удлинение ε , %	Разрывная прочность, МПа
ПП пром.	3	69/63	4000	800	900/1050	28,5	550	28,5
ПП (экструз.)	4,9	69/65	46500 /2953	950	1100	29,5	550	29,3
ППС (экструз. дважды)	4,73	69/64	26248/2553	1014	1058/1131	29,3	414	29,3
ПП (экструз. дважды) + 3% органоглины	3,73	67/62	34546/2880	1099	1092/1197	28,9	24,7	29
ПП (экструз. дважды) + 5% органоглины	3,19	66/62	330931/2687	1148	1140/1250	29,2	22,17	29,2
ПП (экструз. дважды) + 7% органоглины	2,19	64/58	30780/2626	1193	1148/1232	29,2	24	29,3

* – данные, полученные без надреза с энергией маятника 5,5 Дж/м²

** – данные, полученные с надрезом с энергией маятника 5,5 Дж/м²

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис. 3).

Сравнивая представленные снимки, можно заметить, что частицы глины гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид (рис. 3б). Расстояние между слоями глины в нанокompозите увеличилось на 2,3А° по сравнению с монтмориллонитом. Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

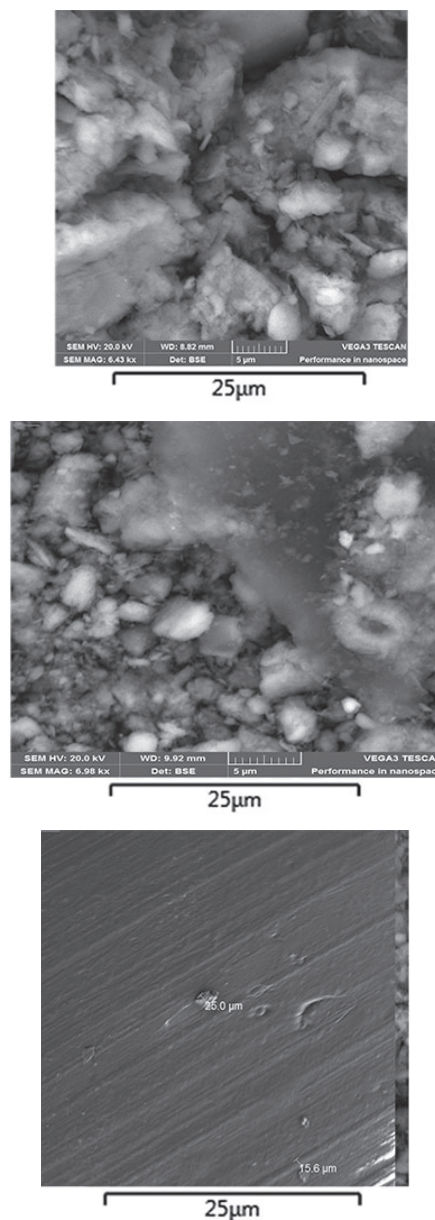


Рис. 3. Снимки СЭМ: а – Na⁺–ММТ; б – Na⁺–ММТ+ АА; в – композит ППС с 5 мас.% органоглины.

Эффективность модифицирования композита оценивалась по изменению физико-механических свойств (табл. 1).

При наполнении ПП 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость – на 31,61% без надреза и на 12,8% с надрезом в 5 мм; модуль упругости при изгибе – на 8,3%; модуль упругости при растяжении – на 10,3%. В случае наполнения ПП 5 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость – на 12,60% без надреза и на 10,52% с надрезом в 5 мм; модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются как в предыдущем случае. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к некоторому уменьшению механических показателей. Интеркалированная структура, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с объемной полимерной матрицей, поэтому во всех случаях относительное удлинение уменьшается.

В заключение нужно отметить, что полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов. Наиболее оптимальным является добавление 3–5 мас.% модифицированной органоглины в полипропилен. Акриламид можно использовать в качестве эффективного модификатора органоглины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-18063).

Литература

1. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. P. 983.
2. Kuppa V., Manias E. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 2171.
3. Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // *Polym.* 2002. V. 43. P. 1017.
4. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 2661.
5. Lee D.C., Jang L.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. P. 1117.
6. Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. // *Высокомолек.соед., Серия А.* 2012. Т. 47. №9. С. 1403–1408.
7. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. // *Высокомолек. соед. Серия А*, 2003, Т. 45, №11, С. 1874–1884.
8. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // *Пласт.массы*, 2004, №12, С. 45–50.
9. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // *Пласт.массы*, 2005, №4, С. 36–43.
10. Борисов В.А., Беданов А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. // *Пласт. массы*. 2007, №5, С. 30–33.
11. Бахов Ф.Н. Дис...канд.хим.наук. М.: ИХХС РАН, 2007.
12. Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 24, №5, С. 86–88.
13. Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. *Singh Thermochimica acta*, 2001. P.339–350.
14. Пекарь С.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // *Научное издание. Технологии*. 2011. Т. 12, №10, С. 79–81.
15. Мурзаканова М.А., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // *Современные проблемы науки и образования*, 2013, №3, С.48
16. Бегиева М.Б., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // *Пласт. массы*, 2014, № 9–10, С. 31–35.
17. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А. // *Материалы X-й международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы»*, г. Нальчик, 2014, С.22–27.
18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник* // г. Москва. 1978. 392 с.
19. Патент США №6050509. 2001. Clareym, Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
20. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные данные. // г. Москва, 2012. 54 с.

Адсорбционные и диэлектрические свойства природного композиционного полимера древесины

Adsorption and dielectric properties of natural composite polymer wood

B.B. САУШКИН, Н.Н. МАТВЕЕВ, Н.Ю. ЕВSIKOVA, Н.С. КАМАЛОВА

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

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

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

nmtv@vgtl.vrn.ru

Изучено состояние воды в природном полимере – древесине – по ее влиянию на диэлектрические параметры и токи термостимулированной деполяризации (ТСД) адсорбционной системы. Показано, что поверхностные гидроксилы древесины не играют существенной роли в адсорбции воды, и она происходит преимущественно в порах изменяющегося объема. Интерпретация поведения токов ТСД показала, что на начальной стадии поляризованность линейно зависит от величины адсорбции воды, затем эта линейность нарушается, что мы связываем с началом миграционной поляризации.

Ключевые слова: древесина, состояние воды, диэлектрические параметры, токи термостимулированной деполяризации

The state of water in a natural polymer, wood, was studied by its effect on the dielectric parameters and currents of thermally stimulated depolarization (TSD) of the adsorption system. It has been shown that surface wood hydroxyls do not play a significant role in the adsorption of water, which occurs mainly in pores of varying volume. Interpretation of the behavior of the TSD currents showed that at the initial stage the polarization linearly depends on the water adsorption value, then this linearity is violated, which we associate with the onset of migration polarization.

Keywords: wood, water state, dielectric parameters, thermally stimulated polarization currents

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-30-32

Проблема взаимодействия полимеров с водой является актуальной и с точки зрения изучения структуры самих полимеров, и с точки зрения их практического применения [1–4]. Объектом изучения в данной работе является вещество древесины, представляющее собой природный полимер. Состояние воды в древесине и характер ее взаимодействия с поверхностью является важным вопросом как для физики конденсированного состояния вообще, так и для физики древесины в частности [1, 5–8].

В качестве методов исследования нами применены методы классической гравиметрии, диэлектрической спектроскопии и метод токов ТСД. В качестве объекта исследования использованы мелкодисперсные образцы древесины сосны с размерами частиц в интервале от 0,25 до 0,5 мм и микротомные срезы толщиной 100 мкм. Как известно [9, 10], вещество древесины сосны имеет наиболее простое строение, и при такой степени дисперсности стенки клеток существенно не нарушены, т.е. сохраняют свои естественные адсорбционные свойства, и, вместе с тем, все клетки доступны парам адсорбата.

Предэкспериментальная подготовка образцов проводилась в два этапа: сушка при атмосферном давлении и температуре (375 ± 2) К и в вакууме при температуре (325 ± 1) К, что соответствует ГОСТ 16483.7-71 [11]. Постоянство массы образца достигалось через 30–35 часов сушки при атмосферном давлении и после 10–17 часов сушки в вакууме. Остаточное давление газов над образцом в конце сушки составило $p \approx 1,33$ Па. Предварительно методом ртутной порометрии высокого давления определена удельная поверхность данного образца древесины $S_{уд} = (2,3 \pm 0,4)$ м²/г.

Изотермы адсорбции определены методом классической гравиметрии [12]. При измерениях диэлектрических свойств и токов ТСД использован герметичный конденсатор специальной конструкции [13].

Изотермы адсорбции-десорбции воды определены при ступенчатом изменении давления паров адсорбата над адсорбентом. При каждом заданном значении давления система выдерживалась для достижения адсорбционного равновесия не менее двух часов. В

течение всего эксперимента поддерживалась постоянная температура образца $T = (307 \pm 0,1)$ К.

Изотермы адсорбции-десорбции воды при $T = 307$ К показаны на рис. 1 как функция отношения массы адсорбата к массе адсорбента a_i от относительного давления p_i/p_s (p_s – давление насыщающих паров воды при данной температуре).

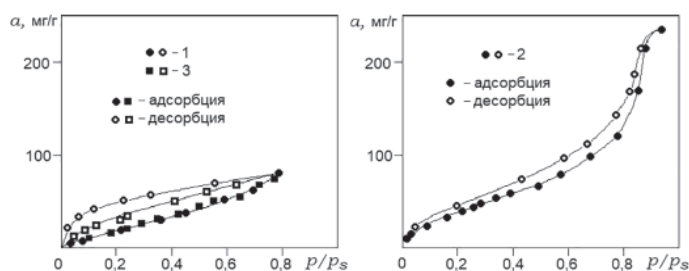


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции воды на древесине сосны при температуре 307 К. 1 – вакуумно-сухой образец; 2 – образец, высушенный при температуре 295 К; 3 – образец, модифицированный формальдегидом.

Формальное применение БЭТ-теории [12] к адсорбционной ветви изотермы дает оценку емкости монослоя воды на данном образце древесины $a_m = 20,1$ мг/г или $a_m = 14,5$ молек/нм² при энергетической константе $c = 10$. Оценка теплоты адсорбции дала величину 5,7 кДж/моль, что почти на порядок меньше теплоты конденсации воды (43,7 кДж/моль). Низкие значения c и теплоты адсорбции указывают на слабое взаимодействие молекул воды с веществом древесины [14–16].

Десорбционная ветвь изотермы располагалась значительно выше адсорбционной, причем адсорбционный гистерезис простирался во всей исследованной области относительных давлений ($0 \leq p_i/p_s \leq 0,8$) вплоть до самых малых значений. Гистерезис при низких давлениях обусловлен набуханием частиц, сопровождающим адсорбцию [14], и связан с необратимой деформацией структуры древесины [7, 10].

Изотермы адсорбции воды на древесине, полученные при более низких температурах, сохраняют все особенности рассмотренных изотерм с той лишь разницей, что абсолютные значения сорбции при одинаковых значениях p_i/p_s оказываются более высокими, что соответствует общим закономерностям процесса адсорбции.

Интересный результат получен для образца, который после насыщения водой высушивался при температуре $T = 295$ К. При такой температуре не происходит полная дегидратация образца и, как следствие, полное “схлопывание” стенок клетки (рис. 1, кривая 2) [11]. В этом случае наблюдается, во-первых, значительное поглощение воды в области больших давлений. Во-вторых, петля гистерезиса становится уже (в сравнении с кривой 1). В-третьих, в области давлений $p_i/p_s < 0,04$ изотерма становится обратимой. Это обстоятельство подтверждает предположение об ответственности процесса набухания за гистерезис сорбции при низких давлениях.

Согласно известным представлениям, усадку и набухание древесины можно существенно снизить (на 40–80%) путем прямой обработки ее в сухом состоянии газообразным формальдегидом. При этом протекает реакция, затрагивающая гидроксильные группы целлюлозы и лигнина, приводящая к образованию поперечных метиловых связей [17–19], что может снизить деформируемость древесины и повлиять на адсорбционный гистерезис в области малых давлений. Действительно, модифицирование древесины газообразным формальдегидом сказалось на кривой гистерезиса (рис. 1, кривая 3), но, вопреки ожиданию, в области низких давлений необратимость сорбции не уменьшилась, а, напротив, возросла. Вероятно, это объясняется тем, что полимерные звенья или простое отложение формальдегида могли образовать жесткую структуру адсорбента, то есть уменьшить необратимость деформации. Этот же механизм мог повлиять на увеличение пористости или повлиять на структуру пор. Образец мог стать агломерированным, и тогда набухание играет относительно малую роль, а главной причиной гистерезиса при низких давлениях является активированное прохождение молекул в более широкие полости через образовавшиеся сужения.

Методом диэлектрической спектроскопии измерены диэлектрическая проницаемость ϵ' и фактор диэлектрических потерь ϵ'' системы древесина – вода в диапазоне частот внешнего электрического поля (0,05–3) МГц в температурном интервале (100–300) К [20, 21]. Измерения проведены для пяти состояний образца: высушенного по ГОСТу [11] и при дозировках адсорбированной воды в количествах 5,6; 10,8; 16,5; 21,7 мг/г.

Характерно, что в дегидратированном образце наблюдается релаксационный процесс, проявляющийся в виде экстремума температурной зависимости диэлектрических потерь, который с дальнейшим увеличением гидратации образца увеличивается (рис. 2).

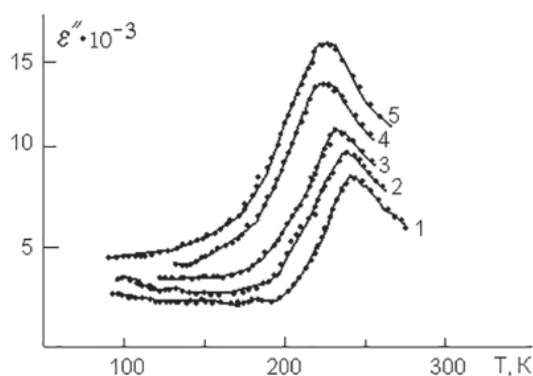


Рис. 2. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь древесины ($\nu = 50$ кГц) при различной адсорбции воды: 1 – дегидратированный образец; 2 – 5,6; 3 – 10,8; 4 – 16,5; 5 – 21,7 мг/г.

Температурная и частотная области проявления максимума зависимости $\epsilon''(T)$ и достаточно высокое значение энергии активации этого процесса (76 кДж/моль) указывает на относительно прочное закрепление релаксаторов в образце. Максимум потерь в высушенном образце можно было бы объяснить релаксационным процессом в компонентах вещества древесины [22, 25]. Но следует иметь в виду, что используемые условия подготовки образца не способствуют полному удалению воды из образца. Повышение

температуры вакуумной подготовки выше 325 К приводит не только к более полному удалению воды, но и к сухой перегонке древесины, что изменяет ее естественные адсорбционные свойства [23]. На основании экспериментальных данных мы предполагаем, что наблюдаемые процессы в дегидратированном образце связаны с оставшейся водой, которая ответственна за поглощение энергии электрического поля, и она достаточно прочно закреплена в адсорбенте.

Измерение диэлектрических потерь гидратированной системы показало отсутствие поглощения энергии в области температур (150–200) К, где на радиочастотах обычно проявляется процесс, связанный с релаксацией молекул воды, адсорбированных на поверхностных гидроксильных группах [6, 7, 22, 23]. На этом основании можно предположить, что поверхностные ОН-группы древесины не играют существенной роли в адсорбции воды, которая, на наш взгляд, происходит преимущественно в порах изменяющегося объема.

Перед измерением токов ТСД [24] образец поляризовался во внешнем постоянном электрическом поле напряженностью $E = 50$ кВ/см при температуре $T = (293 \pm 1)$ К в течение 30 минут и затем охлаждался до азотных температур с постоянной скоростью $\beta = 4$ К/мин. Для удаления инжекционных зарядов с обкладок измерительного конденсатора они перед измерением токов ТСД закорачивались на 10 минут, после чего образец нагревался со скоростью, равной скорости охлаждения. При этом сигнал подавался на вход двухкоординатного самописца. Термограммы токов ТСД получены для значений адсорбции 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 БЭТ-монослоя (рис. 3).

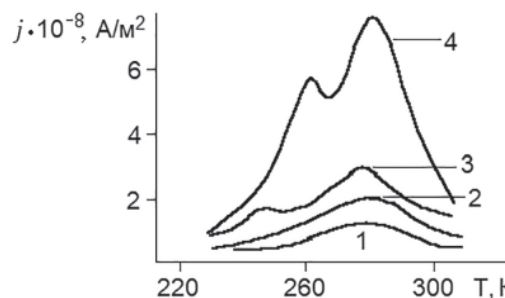


Рис. 3. Термограммы токов ТСД в древесине сосны при различной адсорбции воды: 1 – 5,6; 2 – 10,8; 3 – 16,5; 4 – 21,7 мг/г.

С началом адсорбции воды на термограмме токов ТСД появляется релаксационный максимум при температуре (276 ± 1) К, температурное положение которого не зависит от величины адсорбции, а зависимость величины поляризованности регистрируемого процесса носит линейный характер вплоть до заполнения в 0,5 БЭТ-монослоя ($\approx 10,8$ мг/г). При адсорбции в 0,75 БЭТ-монослоя и выше регистрируется процесс при $T_1 = (243 \pm 1)$ К, температурное положение которого смещается вплоть до $T_2 = (260 \pm 1)$ К при заполнениях, близких к монослойному ($\approx 21,7$ мг/г). Энергия активации, определенная по методу Гарлика, практически не зависит от величины адсорбции и равна $\epsilon_a = 23$ кДж/моль. При заполнениях более 0,5 монослоя линейность зависимости поляризованности от величины адсорбции нарушается, что интерпретируется нами как появление второго максимума, вклад которого в интегральную поляризованность и приводит к отклонению от линейной зависимости. Механизм поляризованности в этом случае может быть связан с образованием кластеров, участвующих в миграционной поляризации.

На основании результатов, полученных прямыми экспериментами по изучению адсорбционных свойств изучаемых материалов, можно сделать вывод, что при диэлектрических измерениях природных биокмполитов необходимо учитывать влияние адсорбированных молекул воды на результаты диэлектрических измерений, так как в объеме этих материалов существует капиллярно конденсированная влага, удаление которой весьма затруднительно в связи со спецификой структуры и состава образца.

Литература

1. Вода в полимерах: пер. с англ. / под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 544 с.
2. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

3. Адсорбция паров воды полиамидной пленкой и релаксационные свойства адсорбированных молекул / В.С. Воишев, Н.Н. Матвеев, Н.К. Блинова, Б.В. Котов, А.Н. Праведников // Доклады Академии наук СССР. – 1984. – Т. 275, № 1. – С. 102–106.
4. Релаксационные переходы кристалл-кристалл в природных полимерах / Н.Н. Матвеев, Э.Г. Некрасова, В.В. Постников, В.В. Саушкин // Релаксационные явления в твердых телах: тезисы докладов школы-семинара, Воронеж, 23–26 февраля 1993 г. / Воронежский политехнический институт. – Воронеж, 1993. – С. 108–109.
5. Колосовская, Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой / Е.А. Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 216 с.
6. On One Approach to the Analysis of IR-Spectra of Heterostructures of Natural Origin / N.S. Kamalova, V.V. Saushkin, V.V. Postnikov, V.I. Lisitsyn, N.N. Matveev // OAJ Materials and Devices. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 51. – DOI: 10.23647/ca.md20191506.
7. Исследование влияния импульсного магнитного поля и адсорбированной воды на свойства древесины методом инфракрасной спектроскопии / В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова, К.В. Жужукин, Х.Т. Нгуен // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8, № 2 (30). – С. 222–232. – DOI: 10.12737/article_5b24061b468a19.01199073.
8. Вода в дисперсных системах: монография / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураева, Ф.Д. Овчаренко, В.В. Саушкин [и др.]. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
9. Москалева, В.Е. Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях / В.Е. Москалева; отв. ред. В.Е. Вихров; Акад. наук СССР, Ин-т леса. – М.: АН СССР, 1957. – 165 с.
10. Чудинов, Б.С. Вода в древесине / Б.С. Чудинов. – Новосибирск : Наука СО, 1984. – 296 с.
11. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение / Б.Н. Уголев. – М.: МГУЛ, 2007. – 351 с.
12. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М.; Л.: Иностран. лит. 1948. – 752 с.
13. А.с. 1195289 СССР, МКИЗ G01R 27/26. Устройство для измерения диэлектрических параметров. / В.В. Саушкин, И.В. Жиленков. СССР. – 3740662/24-21; заявл. 07.03.84; опубл. 30.11.85. Бюл. № 44. – 3 с.
14. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
15. Исследование физических свойств древесины и древесных материалов / А.Л. Гутман, А.В. Демидов, О.П. Иванова, Б.М. Кумицкий, Н.Н. Матвеев, Э.Г. Некрасова, В.В. Саушкин // Строение, свойства и качество древесины: материалы симпозиума Координационного совета по современным проблемам древесиноведения, Москва–Мытищи, 13–17 ноября 1990 г. / редкол.: А.Я. Любавская [и др.]; Московский лесотехнический институт. – М.; Мытищи, 1990. – С. 160–166.
16. Термополяризационный эффект в полосных структурах гетерогенных систем / В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.А. Саврасова, И.П. Бирюкова, Б.М. Кумицкий, В.В. Саушкин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 8. – С. 1180.
17. Уокер, Д.Ф. Формальдегид / Д.Ф. Уокер. – М.: Госхимиздат, 1957. – 608 с.
18. Воздействие импульсного магнитного поля на подвижность макромолекул в биокompозите / Н.С. Камалова, В.В. Постников, В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – № 1. – С. 154–155.
19. Возникновение электрических полей термического происхождения в древесине / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.А. Саврасова, В.В. Саушкин // Проблемы и перспективы лесного комплекса: материалы межвузовской научно-практической конференции, Воронеж, 26–27 мая 2005 г. / ВГЛТА. – Воронеж, 2005. – Т. 1. – С. 169–175.
20. Саушкин, В.В. Состояние воды в древесине: адсорбционные и диэлектрические свойства / В.В. Саушкин, Э.Г. Некрасова, Н.Н. Матвеев // Совершенствование сушильной технологии и техники и кооперация в производстве оборудования для сушки древесины: материалы Всесоюзной научно-технической конференции. – Архангельск, 1990. – С. 103–107.
21. Оценка влияния флуктуаций температуры на пожаробезопасность лесных массивов / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2014. – № 3, ч. 4 (8–4). – С. 69–72.
22. Торговников, Г.И. Диэлектрические свойства древесины / Г.И. Торговников. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 128 с.
23. Возможности ИК-спектроскопии при анализе микроструктуры композитов на основе древесины / Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Саушкин // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика : сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2017. – Т. 5, № 5 (31). – С. 115–119.
24. Некрасова, Э.Г. Электрическая релаксация молекул воды, адсорбированных древесиной / Э.Г. Некрасова, В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев // Релаксационные процессы в диэлектриках : межвузовский сборник научных трудов / ВПИ. – Воронеж, 1990. – С. 133–136.
25. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы по отклику на воздействие неоднородного температурного поля / Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Саушкин // Лесотехнический журнал. – 2014. – Т. 4, № 4 (16). – С. 106–115.
26. Пироэлектрический эффект в природном биокompозите целлюлозе / Н.Н. Матвеев, В.В. Саушкин, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2018. – Т. 6, № 7 (43). – С. 169–174.

Исследование влияния пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикатов

Study of the influence of plasticizer DES M-2 on the physical, mechanical and technological properties of plasticate PVC

Р.Ф. НАФИКОВА¹, Р.Н. ФАТКУЛЛИН¹, Ф.И. АФАНАСЬЕВ¹,

Л.Б. СТЕПАНОВА¹, А.А. ИСЛАМУТДИНОВА²

R.F. NAFIKOVA¹, R.N. FATKULLIN¹, F.I. AFANASIEV¹,

L.B. STEPANOVA¹, A.A. ISLAMUTDINOVA²

¹ АО «Башкирская содовая компания»

² Уфимский государственный нефтяной технический университет

¹ JSC "Bashkir Soda Company"

² Ufa State Petroleum Technical University

Nafikova.RF@soda.ru

В работе приведены результаты исследований влияния нового пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов. Показана эффективность использования ДЭС М-2 для пластификации ПВХ. Сформулированы практические рекомендации, которые необходимы при составлении рецептур ПВХ материалов и изделий с использованием ДЭС М-2.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор, температура стеклования, термостабильность, морозостойкость, твердость, текучесть расплава

The paper presents the results of studies of the influence of the new plasticizer DES M-2 on the physical, mechanical, technological and operational properties of plasticate PVC. The efficiency of using M-2 DES for PVC plasticization is shown. Practical recommendations are formulated that are necessary when compiling PVC compound materials and products using DES M-2.

Keywords: polyvinyl chloride, plasticizer, glass temperature, thermal stability, frost resistance, hardness, melt fluidity

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-33-36

Пластификация полимеров является одним из распространенных способов получения материалов с заданными свойствами. Поэтому изучение физико-химических свойств систем полимер–пластификатор представляет значительный интерес. Основными задачами таких исследований являются анализ влияния свойств пластифицированных материалов на стабильность в условиях эксплуатации и некоторые другие вопросы, относящиеся к теории и практике пластификации [1].

Пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ) является самым массовым из полимерных материалов. Для его производства широкое применение в качестве пластификатора находят эфиры фталевой кислоты, в частности, ди-2-этилгексилфталат (ДОФ), диизонилфталат и диизодecilфталат [2]. Высокая совместимость данных пластификаторов с ПВХ придает повышенную сопротивляемость диффузионно-контролируемым потерям (низкая миграция пластификаторов), хорошие диэлектрические свойства. Кроме того, пластификаторы позволяют повысить перерабатываемость, ударную вязкость, эластичность, морозостойкость и другие важные эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов [3–6]. Эффект пластификации полимеров с различными пластификаторами неодинаков и зависит от их химической природы и строения [7–10].

В настоящее время ассортимент отечественных пластификаторов нефтяного и синтетического происхождения для полярных полимеров и каучуков весьма ограничен. На рынке имеется значительный дефицит пластификаторов, а высокая их стоимость заставляет обращать внимание на поиск относительно дешевых и доступных продуктов.

В связи с этим в производстве ПВХ пластикатов широко используются в качестве вторичных пластификаторов ЭДОС, ДИС и Флотореагент оксаль Т-92, которые представляют собой смесь

формалей и олигомеров диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров [11–12]. В сравнении с традиционными фталатными пластификаторами они имеют положительные гигиенические характеристики (III и IV класс опасности) и более низкую стоимость. Однако следует отметить и их существенные недостатки, а именно повышенную летучесть, гидрофильность, невысокую пластифицирующую способность, низкие термические характеристики, а также низкую совместимость с ПВХ [13]. С недавнего времени на отечественном рынке появилась еще одна новая модификация пластификатора на основе высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом, а именно особым образом стабилизированная смесь высококипящих эфиров диоксановых спиртов (4-метил-1,3-диоксан-4-этанол) – пластификатор ДЭС М-2. Данный пластификатор, в сравнении с вышеуказанными вторичными пластификаторами, обладает меньшей летучестью и более высокой температурой вспышки (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика вторичных пластификаторов.

Наименование показателя	Результаты анализов		
	ЭДОС	Флотореагент Оксаль Т-92	ДЭС М-2
Внешний вид	Прозрачная не расслаивающаяся жидкость от желтого до темно-коричневого цвета		Маслянистая жидкость желтого цвета
Плотность, г/см ³	1,08±0,03	1,02–1,12	1,102
Температура вспышки, °С	137	130	165
Массовая доля летучих веществ, %	0,6	0,9	0,2

Поиск резервов снижения себестоимости полимерной продукции делает актуальным исследование нового пластификатора ДЭС М-2 в ПВХ композициях.

Целью данной работы являлось изучение влияния ДЭС М-2 на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластиков.

Экспериментальная часть

Исследование влияния пластификаторов на свойства ПВХ пластификатов проводили в базовых композициях, состав которых приведен в таблице 2. Композиция I содержит пластификатор ДОФ, композиция VI – ДЭС М-2, в композициях II–V использованы смеси ДОФ и ДЭС М-2 в различных соотношениях. При этом общее количество пластификаторов в ПВХ пластикатах оставалось постоянным.

Таблица 2. Состав исследуемых ПВХ композиций.

Наименование пластификатора	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ					
	I	II	III	IV	V	VI
ПВХ	100	100	100	100	100	100
ТОСС	2	2	2	2	2	2
Стеарат кальция	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Дифенилолпропан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ДОФ	50	40	30	20	10	–
ДЭС М-2	–	10	20	30	40	50

ПВХ композиции готовили в лабораторном смесителе при скорости вращения мешалки 1400 об./мин. При достижении температуры 115°C включали пониженную скорость перемешивания, в рубашку смесителя подавали холодную воду. После охлаждения композицию гомогенизировали и пластицировали в течение 10 минут на вальцах ПД 320 160/160 при температурах 160–165°C.

Физико-механические свойства ПВХ пластификатов определяли в соответствии с ГОСТ 11262, твердость по Шору А – по ГОСТ 263, температуру хрупкости – по ГОСТ 16782. Термодинамическую устойчивость пластификаторов ДОФ, ДЭС М-2 и их смесей оценивали по ГОСТ 14332-69 «Метод пятна» [14], согласно которому измеряли размер пятна пластификатора на подложке из чертежной кальки, выделившегося из таблетки высотой 4 мм после воздействия в течение 14 суток нагрузки 1 кгс/см². На основании полученных данных рассчитывали константу термодинамической устойчивости ($K_{\text{тд}}$), представляющую собой отношение диаметра пятна пластификатора на кальке к диаметру исходной таблетки.

Термостабильность ПВХ пластификатов определяли методом «Конго красный» по ГОСТ 14041, устойчивость к появлению окрашивания оценивали по изменению цвета пластика до и после прогрева при 180°C в течение 30 минут, координаты цвета измеряли в цветовом пространстве CIE Lab спектрофотокориметром X-Rite.

Динамический механический анализ проводили на приборе NETZSCH DMA 242 в режиме растяжения и интервале температур от –100° до 100°C при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин.

Результаты и обсуждение

Физико-механические свойства и текучесть расплава ПВХ пластификатов изменяются в зависимости от химического строения и дозировки используемого пластификатора (табл. 3).

Таблица 3. Влияние пластификаторов на свойства ПВХ пластификатов.

Наименование показателя	Номер композиции по табл. 2					
	I	II	III	IV	V	VI
Прочность при разрыве, МПа	25,9	27,6	29,2	31	31,3	32
Относительное удлинение при разрыве, %	344	337	334	323	319	307
Плотность, г/см ³	1,245	1,261	1,271	1,289	1,307	1,322
Твердость по Шору А, усл.ед	82	82	83	84	85	86
ПТР, г/10 мин. $H = 10 \text{ кгс}, T = 190^\circ\text{C}$	16,3	17,1	17,8	18,5	19,3	20,1
$K_{\text{тд}}$	0,7	0,66	0,64	0,64	0,61	0,59

Повышение степени замещения ДОФ пластификатором ДЭС М-2 приводит к возрастанию прочности и снижению относительного удлинения при разрыве. Сравнение образцов I и VI, полученных с индивидуальными пластификаторами, показывает, что при полной замене ДОФ на ДЭС М-2 прочность возрастает с 25,9 МПа до 32 МПа, а относительное удлинение при разрыве снижается с 344% до 307%.

Пластификатор ДЭС М-2 хорошо совмещается с ПВХ и не имеет склонности к миграции из пленки – коэффициент его термодинамической устойчивости менее 1,2 и даже несколько ниже, чем у ДОФ.

С увеличением содержания в смеси пластификаторов ДЭС М-2, характеризующимся более высокой удельной массой в сравнении с ДОФ, происходит закономерное повышение плотности ПВХ пластика. При этом твердость по Шору А возрастает на 4 усл.ед., а показатель текучести расплава увеличивается с 16,3 до 20,1 г/10 сек.

Изучена количественная эффективность пластифицирующего действия ДЭС М-2, которую определили как фактор замещения по зависимости твердости по Шору А от его концентрации в сравнении с ДОФ (рис. 1).

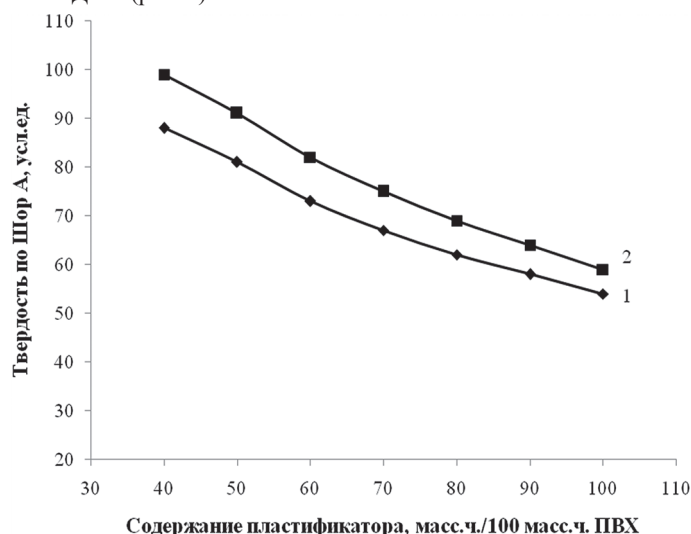


Рис. 1. Зависимость твердости ПВХ пластика от концентрации пластификаторов: 1 – ДОФ; 2 – ДЭС М-2.

Полученные данные свидетельствуют, что необходима более высокая дозировка ДЭС М-2 для достижения значений твердости, обеспечиваемой ДОФ. Так, твердость 80 усл.ед. по Шору А достигается при содержании 50,5 масс.ч. ДОФ или 61,3 ДЭС М-2. Это свидетельствует о несколько меньшей пластифицирующей способности ДЭС М-2 – коэффициент замещения для него составляет 1,2.

Замещение до 20 масс.ч. ДОФ на ДЭС М-2 на морозостойкость пластика значительного влияния не оказывает. Дальнейшее увеличение его содержания сопровождается некоторым повышением температуры хрупкости (рис. 2).

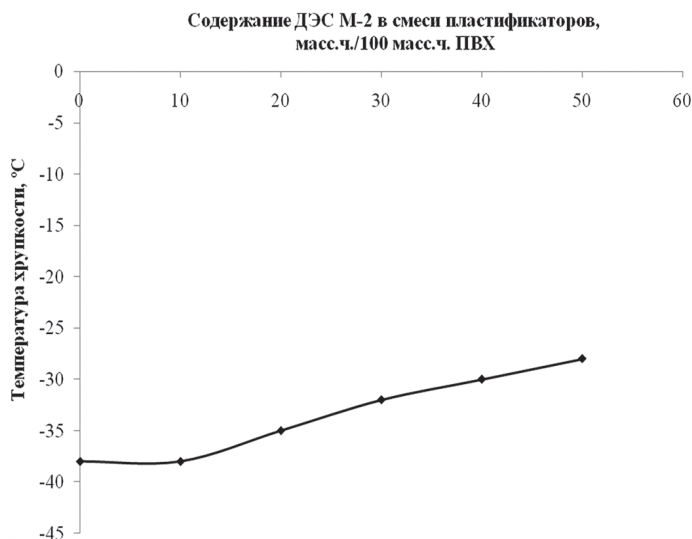


Рис. 2. Зависимость температуры хрупкости ПВХ пластика от содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов.

Более высокое содержание летучих веществ в пластификаторе ДЭС М-2 в сравнении с ДОФ сказывается на показателе «Потери в массе при прогреве при 160°C в течение 6 часов» (рис. 3).

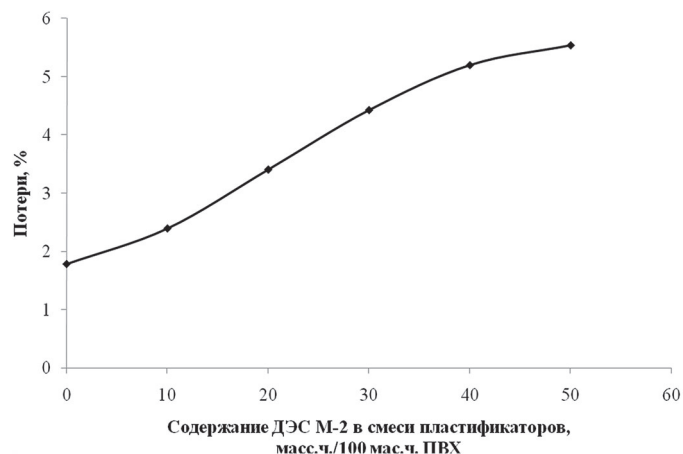


Рис. 3. Зависимость потерь в массе при прогреве ПВХ пластика при 160°C в течение 6 часов от содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов.

Анализ цвета полимерных пленок, полученных из базовых ПВХ композиций, показывает, что с повышением дозировки обладающего более темным цветом ДЭС М-2 снижается их степень белизны — по градации системы CIELAB координата цветового оттенка L снижается с 75 для композиции I до 66 для композиции VI, при этом координата b , характеризующая при положительных значениях отклонения от белого цвета в сторону желтого, увеличивается (табл. 4).

Рассчитанное значение ΔE показывает степень изменения цвета пленок из композиций II–VI в сравнении с I. Из этих данных видно, что изменение состава пластифицирующей смеси сопровождается монотонным изменением цвета ПВХ пластика.

Таблица 4. Влияние соотношения ДОФ и ДЭС М-2 на цвет ПВХ пластика.

Наименование показателя	Номер композиции					
	I	II	III	IV	V	VI
L	75	72,3	71,5	70	68	66
a	-1,09	-0,88	-0,48	0,27	0,54	0,62
b	7,9	8,25	10,2	13,3	16	18,2
Изменение цвета, ΔE	—	2,78	4,45	7,7	11	14

Сложноэфирные пластификаторы при определенных условиях могут значительно воздействовать на процесс дегидрохлорирования ПВХ [15, 16].

Приведенные в таблице 5 данные показывают, что ДЭС М-2 не оказывает заметного влияния на деструкцию ПВХ. При замещении 10 масс.ч. ДОФ на ДЭС М-2 термостабильность снижается с 240 до 227 минут, с увеличением его содержания в смеси пластификаторов постепенно снижается. Аналогичное влияние состав пластифицирующей смеси оказывает и на цветостабильность ПВХ пленок — изменение их цвета после прогрева с увеличением содержания ДЭС М-2 несколько возрастает.

Таблица 5. Влияние соотношения ДОФ и ДЭС М-2 на термо- и цветостабильность ПВХ пластика.

Наименование показателя	Номер композиции					
	I	II	III	IV	V	VI
Термостабильность при (185±1)°C, мин.	240	227	221	213	206	198
Изменение цвета пленки после прогрева при 180°C в течение 50 мин., ΔE	15,2	15,1	15,8	16,2	16,4	16,9

Динамический механический анализ (ДМА) является удобным и чувствительным методом исследования совместимости пластификаторов с ПВХ, а также определения таких важных параметров как температура стеклования, модуль упругости, тангенс угла механических потерь [19, 20].

Измерения, проводимые при фиксированной частоте в широком интервале температур, позволяют определять свойственные каждому исследуемому образцу релаксационные процессы, обусловленные молекулярной подвижностью. Проявление каждого вида молекулярного движения, приводящего к значительным изменениям температурной зависимости высокоэластических свойств, является температурным переходом [21]. Основным релаксационным процессом, проявляющимся в главной релаксационной области (α -релаксация), является переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот). Условной границей между этими состояниями является температура стеклования T_g — важнейшая характеристика аморфных полимеров, введенная Юберрайтером. Это температура, ниже которой «заморожено» движение сегментов полимерных молекул [22].

Проведенные исследования термомеханических характеристик ПВХ пластификатов показывают, что для образца, полученного с ДОФ, область температур, соответствующих стеклообразному состоянию, лежит в диапазоне от минус 100°C до минус 43,9°C, а переход в область высокоэластического состояния наблюдается выше температуры стеклования, равной минус 18,9°C, определенной как первое производное $E' = f(t)$ (рис. 4). Область от минус 70°C до 9°C характеризуется резким уменьшением модуля упругости E . Такие существенные изменения в температурной зависимости

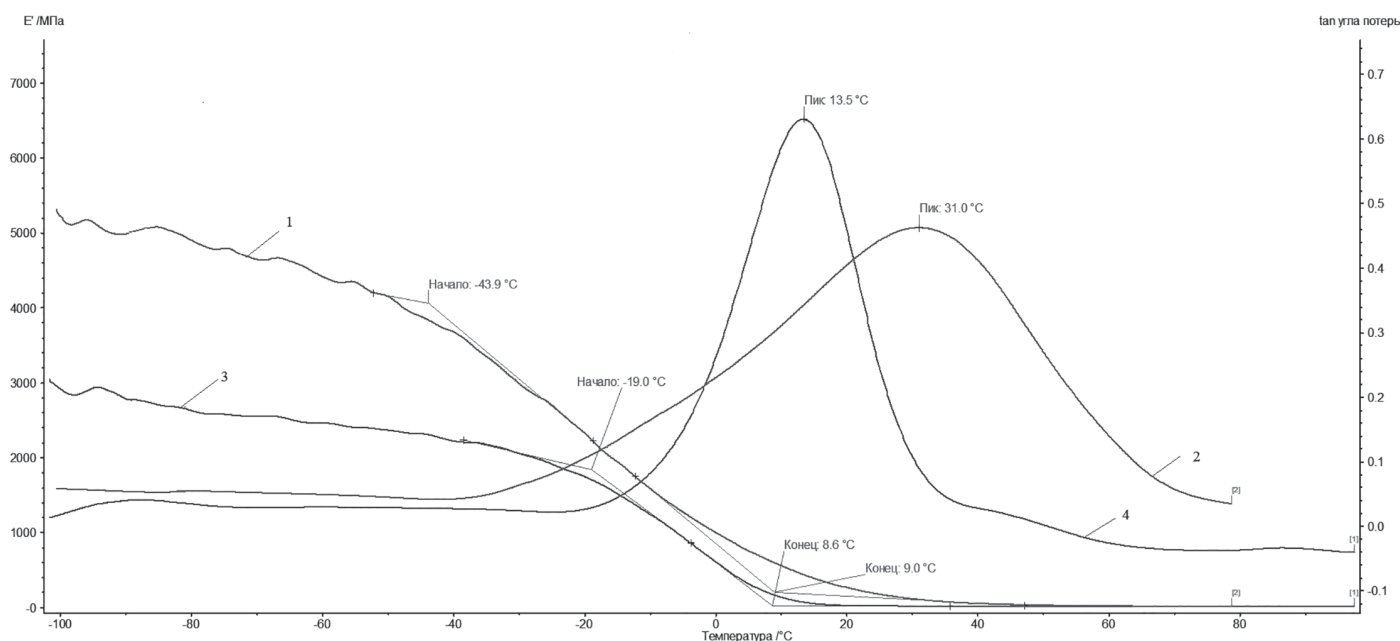


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (1, 3) и тангенса угла механических потерь (2, 4) от типа используемого пластификатора: 1, 2 — ДОФ; 3, 4 — ДЭС М-2.

механических свойств связаны с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Пик $\text{tg}\alpha$ появляется при температуре 31°C.

При пластификации ПВХ ДЭС М-2 начало перехода из стеклообразного состояния наблюдается при температуре минус 19°C, а начало перехода в область высокоэластического начинается от минус 3,5°C. Пик $\text{tg}\alpha$ появляется при температуре 13,5°C. Ширина максимума тангенса угла механических потерь при пластификации ДЭС М-2 уменьшается, что следует связывать с уменьшением набора кинетических единиц [23], участвующих в «размораживании» сегментальной подвижности, т.е. с повышением гомогенности структуры. Кривые $\text{tg}\alpha$ в обоих случаях показывают наличие одного пика, что свидетельствует о высокой совместимости исследуемых пластификаторов с ПВХ [24].

В стеклообразном состоянии у образца, пластифицированного ДЭС М-2, модуль упругости в 1,8 раз ниже, чем у пластика, полученного с ДОФ.

Таблица 6. Значения величин, полученных при исследовании ПВХ пластификаторов методом ДМА.

Образец	T_H , °C	T_{CT} , °C	T_K , °C	$T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$, °C	$T_K - T_H$	E , МПа
I	-43,9	-18,9	9	31	52,9	5250
II	-41,2	-17,8	8,9	27,2	51	5650
III	-32,1	-15,3	8,7	22,7	40,8	6070
IV	-24,6	-13,1	8,6	17,3	33,2	5400
V	-21,2	-7,8	8,5	15,6	29,7	4200
VI	-19	-3,5	8,6	13,5	27,6	3040

T_H – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое;

T_{CT} – температура стеклования;

T_K – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое;

$T_K - T_H$ – интервал температур, в котором наблюдается область α -релаксации;

E – модуль упругости.

Из данных таблицы 6 видно, что с увеличением содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов наблюдается монотонное повышение температуры стеклования, снижение модуля упругости и уменьшение разницы температур ($T_K - T_H$). Снижение разницы между началом и окончанием стеклования полимера свидетельствует о том, что «размораживание» молекулярной подвижности основных сегментов макромолекулы происходит в более узком температурном интервале.

Таким образом, полученные результаты исследований показывают, что в рецептурах ответственных ПВХ материалов можно заменить до 30% ДОФ на пластификатор ДЭС М-2 без ухудшения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. В ПВХ пластиках, к которым не предъявляются высокие требования по морозостойкости и потерям веса при прогреве, с учетом хорошей термодинамической совместимости и при отсутствии отрицательного влияния на технологические свойства степень замещения ДОФ на ДЭС М-2 может быть увеличена.

Литература

- Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Песчанская Н.Н. и др. Прогнозирование эффектов пластификации в поливинилхлоридных системах с одним и двумя пластификаторами // Высокомолекулярные соединения, 1991, Т. 33, №6, С. 1265–1271.
- Мазина Л.А., Ахметханов Р.М., Захаров В.П., Нафикова Р.Ф., Степанова Л.Б. Термическая и термоокислительная устойчивость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилтерефталатом // Вестник Башкирского университета, 2017, Т. 22, №4, С. 991–994.
- Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов, Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004, 328 с.
- Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида, М.: Химия, 1975, 248 с.
- Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров, М.: Химия, 1982, 283 с.
- Тиниус К. Пластификаторы, М.: Химия, 1964, 916 с.
- Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров, М.: Химия, 1982, 224 с.
- Terry B.W. Low-Temperature Tensile Evaluation of Plasticized PVC // B.W. Terry // Mod. Plast., 1967, Vol. 44, № 5, P. 160–164.
- Барштейн Р.С., Ермолаев Г.С. Совместимость полиэфирных пластификаторов с поливинилхлоридом // Пластические массы, 1970, № 10, С. 47–51.
- Armstrong R.W. U.P. Polyelectrolytes // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York, 1969, Vol. 10, 861 p.
- Пат. РФ № 2100356, МПК C07D 319/04. Состав пластификатора для поливинилхлоридных композиций и способ его получения. 1997.
- Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Лиакумович А.Г., Соколова А.Г. Новый пластификатор полимерных строительных материалов. Учебное пособие, М.: ЦМИПКС, 1997, 33 с.
- Пат. РФ № 2177966, МПК C 08 L 27/06, C 08 K 5/15 Антимиграционная добавка к пластификаторам на основе смеси диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров и на основе высококипящих эфиров диоксановых спиртов для поливинилхлоридных композиций. Бюл. №1, 2002.
- Скрозников С.В., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Влияние содержания пластификатора на структурно-механические свойства сополимеров этилена // Успехи в химии и химической технологии, Том XXII, 2008, № 4 (84), С. 61–64.
- Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009, 608 с.
- Минский К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида, М.: Наука, 1982, 272 с.
- Bernhard Wunderlich Thermal Analysis of Polymeric. Materials Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 894 p.
- Boughalmi R., Jarray J., Ben Cheikh Larbi F., Dubault A., Halary J.L. Molecular Analysis of the Mechanical Behavior of Plasticized Amorphous Polymers // Oil & Gas Science and Technology, 2006, Vol. 61, №6, P. 725–733.
- Баргенов Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров, М.: Высшая школа, 1984, 391 с.
- Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001, 345 с.
- Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Куницкий Ю.А. Механическая релаксация наполненного ПВХ в звуковом диапазоне частот // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2012, Т.10, №2, С. 385–393.
- Ramlee N.A., Ratnam C.T., Alias N.H., Rahman M.F. Dynamic Mechanical and Gel Content Properties of Irradiated ENR/PVC blends with TiO₂ Nanofillers // International Journal of Science and Engineering, 2014, Vol. 6, P. 16–23.

Использование методов оценки сопротивления раздиру при технологических исследованиях

Using of methods for assessing tear resistance in technological research

A.C. ВАСИЛЬЕВА, В.В. КОВРИГА

A.S. VASILIEVA, V.V. KOVRIGA

ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО», Москва, Россия

POLYMERTEPLO Group, Moscow, Russia

kovriga@polyplastic.ru

Описаны три группы методов испытаний на раздир: 1. Раздир при растяжении с нанесением специального надреза. 2. Непрерывный раздир. 3. Непрерывный раздир с использованием раздирающего элемента. Показано, что методики определения сопротивления раздиру позволяют выявить характеристики материалов с учётом ориентационных процессов, происходящих в материалах при нагружении. Существующий комплекс методов позволяет оценить по величине сопротивления раздиру низкомолекулярные термопласты и эластомеры.

Ключевые слова: раздир, раздир на образцах с надрезом, непрерывный раздир на раздвоенных образцах, непрерывный раздир на раздвоенных образцах раздирающим элементом, ориентационное упрочнение, низкомолекулярные термопласты и эластомеры.

Three groups of tear test methods are described: 1. Tear in tension with application of a special notch. 2. Continuous trouser tear. 3. Continuous trouser tearing using tear element. It is shown that the methods of determining the tear resistance allow revealing the properties of materials taking into account the orientation processes occurring in the materials under loading. Current set of methods allows assessment of low modulus thermoplastics and elastomers by tear resistance.

Keywords: tear, tear on notched samples, continuous tear on split samples, continuous tear on halve samples of tear element, the orientation strengthening, low modulus thermoplastics and elastomers

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-37-41

Среди методов механических испытаний полимерных материалов особое место занимают испытания на раздир. Испытания на раздир являются разновидностью прочностных испытаний и выявляют особенности механического поведения материала в условиях его разрушения с концентратором напряжения. Поэтому испытания на раздир первоначально выполнялись по схемам обычных прочностных испытаний с формированием на образце участка с высокой концентрацией напряжения и фактически соответствовали механическим испытаниям, которые проводятся на образцах с надрезом. Эти испытания составили первую группу так называемых «одномоментных» испытаний, в которых определялся показатель максимального усилия, достигаемого в момент разрушения образца с надрезом. Показатель сопротивления раздиру определяется отнесением этого усилия к толщине образца в кг/см. Испытания на раздир наиболее удобно проводить на резинах, в условиях, когда материал эластичен, оценка механических свойств при раздире часто позволяет получить более чёткие данные по влиянию структуры и состава материала на прочностные свойства. По этим причинам история использования испытаний на раздир у шитых эластомеров насчитывает десятки лет [7, 9–14, 23, 25].

При определении показателя сопротивления раздиру важнейшей была его зависимость от величины нанесенного дефекта (рис. 1 и 2).

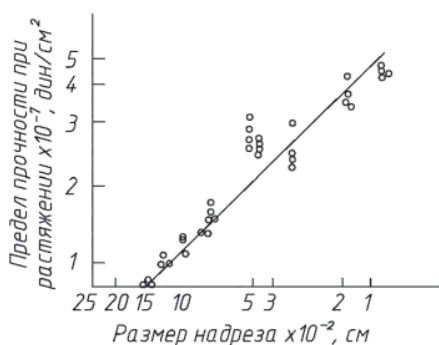


Рис. 1. Зависимость [46] предела прочности при растяжении от размеров надреза для наполненного вулканизированного силиконового эластомера.

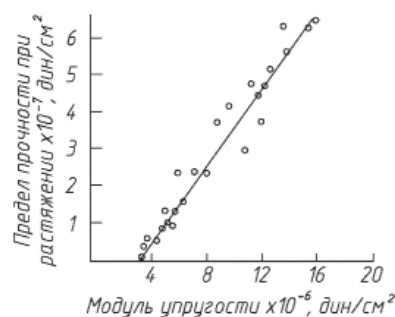


Рис. 2. Зависимость [46] предела прочности при растяжении от модуля Юнга для силиконовых эластомеров, содержащих сантоцел (пористая коллоидная кремнекислота).

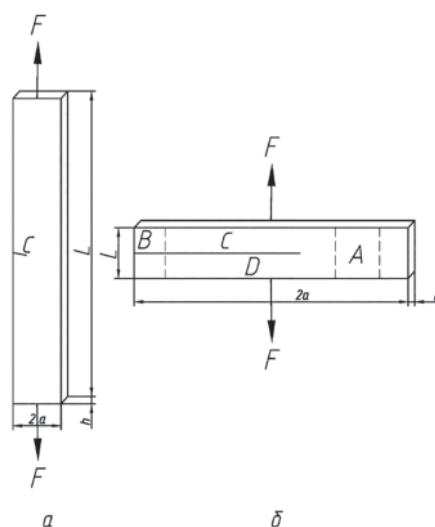


Рис. 3 (а, б). Образцы, применяемые для испытаний на раздир: а – с малым краевым надрезом; б – деформируемые при раздире «по типу чистого сдвига». А – область чистого сдвига; В – область недеформированного состояния; С, D – области сложного напряжённого состояния. Обозначения: F – сила, Н/мм; 2a – ширина, мм; L – длина, мм; c – длина надреза, мм; h – толщина образца, мм.

В России основные виды испытаний на раздир представлены в стандарте ГОСТ 262-93, который включает 3 метода [1–6]. Отметим, что эти 3 метода представлены и в стандарте ИСО 34-79. В соответствии с требованиями ГОСТ 262-93 образец с концент-

ратором напряжения закрепляют в зажимах разрывной машины и растягивают со скоростью 500 мм/мин. На рис. 3 представлены образцы для испытаний.

В образцах, деформируемых «по типу чистого сдвига» (рис. 3б), ширина $2a$ значительно больше длины L (расстояние между зажимами): $2a \gg c \gg L \gg h$. Когда происходит прирост длины надреза на Δc , объём резины $Lh\Delta c$ из области чистого сдвига А переносится в область недеформированного состояния В. Область D сложноподвиженного состояния «стационарна».

По ГОСТ 262-93 используются также образцы, показанные на рисунках 4–8.

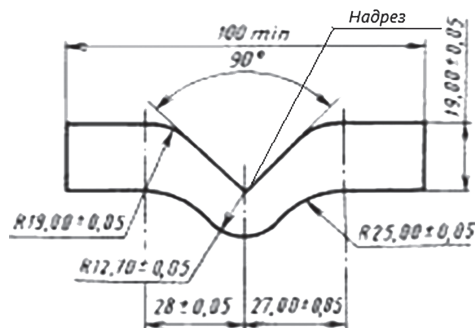


Рис. 4. Размеры углового образца для резин.

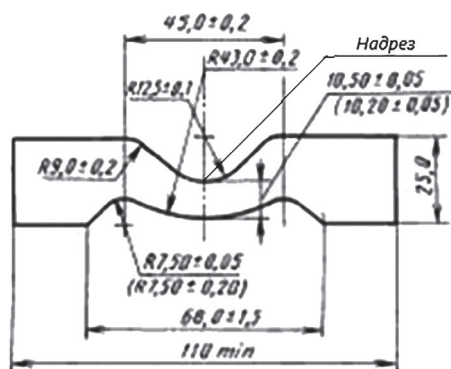


Рис. 5. Размеры серповидного образца для резин.

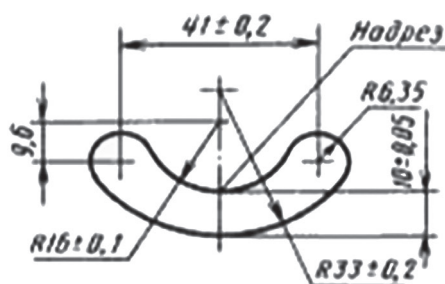


Рис. 6. Размеры дугообразного образца для резин.

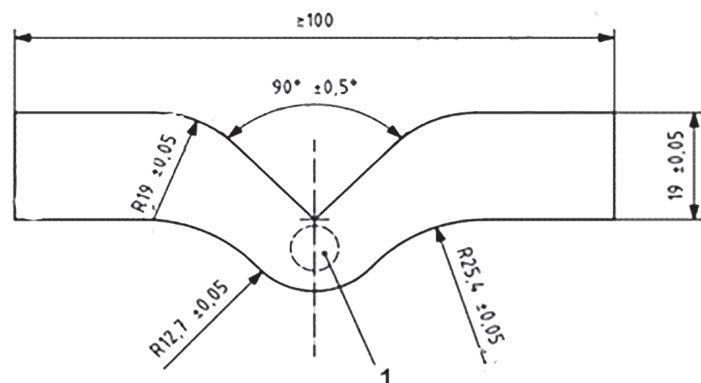


Рис. 7. Размеры углового образца по BS EN ISO 8067:2008.

1 – место измерения толщины заготовки, вырезанной с помощью штампа.

В стационарном режиме при увеличении длины надреза c на Δc объём резины $2\Delta cha$ (рис. 10) «переносится» из недеформированной области В в область простого растяжения А, проходя стационарную область D сложноподвиженного состояния. При этом

работа затрачивается на раздир и на «перенос» резины в область А, эквивалентный простому растяжению:

$$2F \Delta c \lambda = Hh \Delta c + 2haW_{op} \Delta c$$

W_{op} – удельная работа простого растяжения.

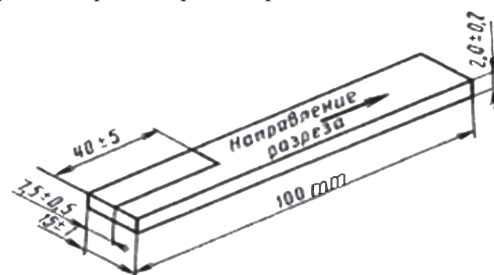


Рис. 8. Размеры раздвоенного образца.

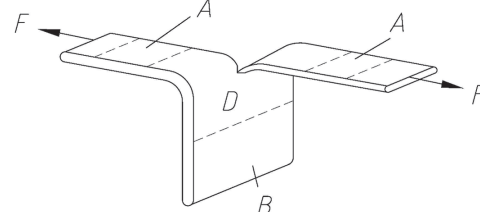


Рис. 9. Образцы, деформируемые при раздире «по типу простого растяжения»: F – сила; А – области простого растяжения; В – недеформированная область; D – область сложноподвиженного состояния.

В некоторых случаях при гладком раздире можно подобрать размеры образцов таким образом, что растяжение λ в «плечах» образцов будет близко к единице, т.е. $W_{op} \rightarrow 0$. В этом случае характеристическая энергия раздира вычисляется непосредственно по стационарному значению силы F (или ее усредненной величины) из выражения:

$$H = 2F/h$$

Аналогичные методики испытаний были предложены [33] и для тканей с резиновым и полимерным покрытием. На рис. 10 представлены образцы, изготовленные из прорезиненных тканей.

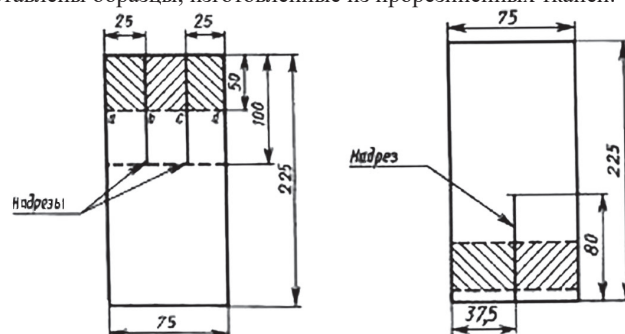


Рис. 10. Образцы для испытаний на сопротивление раздиру ГОСТ 30304-95 (ИСО 4674-77) Ткани с резиновым или пластмассовым покрытием.

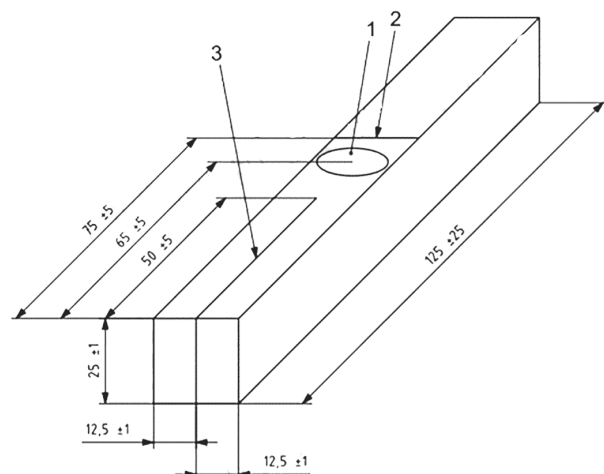


Рис. 11. Образец по BS EN ISO 8067:2008 (пена). 1 – площадка измерения толщины, 2 – граница, определяющая возможную длину раздира, 3 – надрез в образце, выполняется с учётом преобладающего направления вспенивания.

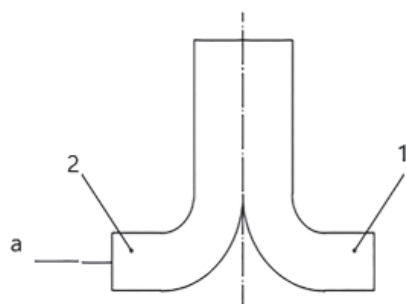


Рис. 12. Образец по BS EN ISO 8067:2008 (пена). 1 – место крепления образца в фиксированном зажиме; 2 – место крепления образца в подвижном зажиме; а – направление приложенной силы.

Кроме того, показатели сопротивления раздиру на раздвоенных образцах были предложены для испытаний ячеистых материалов.

Испытание по схеме простого растяжения на раздвоенном образце существенно отличается от других испытаний на раздир [19, 48].

Испытание по схеме простого растяжения на раздвоенном образце лежит в основе методик непрерывного раздира [28, 29].

На рис. 18 приведена кривая изменения усилия в процессе раздира. Определение показателей сопротивления раздиру производится по схеме анализа мультипликовых кривых ISO 6133:2015 [18].

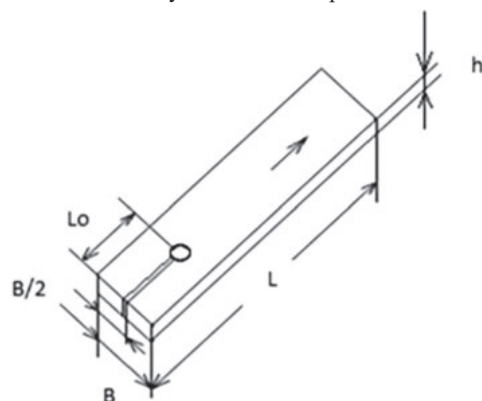


Рис. 13. Образец, изготовленный из плёночных или тонколистовых изделий.

Образец, представленный на рисунке 14, изготавливают из пластины или изделия, например, трубы. В этих образцах раздир проводят вдоль канавки, отфрезерованной в направлении большей оси, с тем чтобы толщина материала на дне канавки позволяла проводить раздир без разрушения раздирающей проволоки. После обработки остаточная толщина образца в направлении раздира должна быть не менее 0,5 мм.

Следует отметить, что разработанные методы являются естественным продолжением методических работ по оценке прорыва шва ниткой и прокалывания образца иглой с нитью, а также вырывания иглы, существовавших в технике испытаний резин.

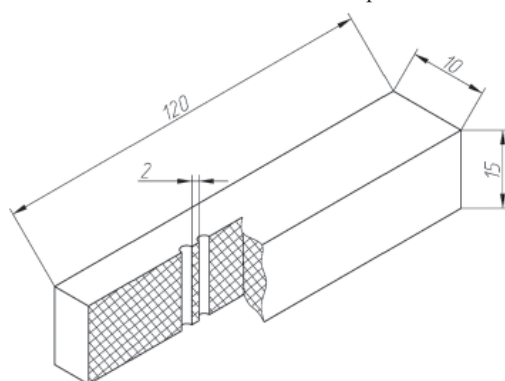


Рис. 14. Образец, изготовленный из пластины или изделия.

Вопрос о соотношении резания и раздира был рассмотрен В.В. Новиковым [26]. При этом он отметил, что при движении цилиндрического металлического элемента в материале возникает зона пластической деформации, которая движется перед металлической поверхностью и осуществляет разделение объёма материала по схеме крейзообразования.

Для выполнения раздира армирующим элементом разработаны два метода. Один из них приведён в СТО 73011750-009-2012 [9–10] (рис. 15), второй – метод оценки сопротивления раздиру в объёме изделия, базирующийся на идее двух отверстий – приведён в патенте №2698105 (рис. 16) [16].

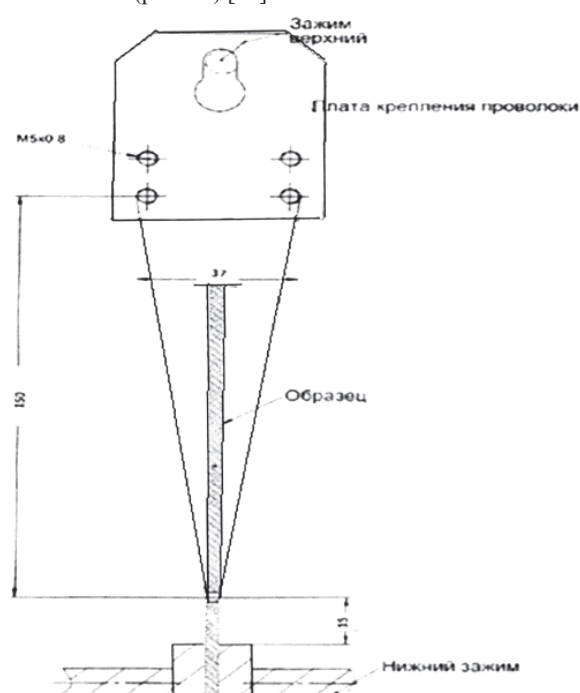


Рис. 15. Схема определения сопротивления раздиру согласно СТО 73011750-009-2012. Метод определения сопротивления раздиру армирующим элементом при различных температурах на раздвоенных образцах.

Указанные методы стандартизованы в документах [9–10] и применены для оценки температурных областей использования тепловой трубы.

Установлено, что наряду с основными материалами, которые характеризовались постоянной скоростью снижения прочности с увеличением температуры, материалы типа PE-RT показывали наличие зоны ориентационного упрочнения с различными темпами изменения сопротивления раздиру от температур.

Для анализа температурной зависимости и определения темпов падения прочности применена методика нормирования кривой нагрузка-время и кривой нагрузка-температура по величине усилия раздира при температуре 80°C.

Для ПЭ марки 1878, используемого для сшивания, зона ориентационного упрочнения отсутствует – как для материала, спрессованного без сшивания, так и для сшитого полиэтилена. Температурная зависимость сопротивления раздиру отличается наличием двух темпов падения прочности для линейного полиэтилена и одного темпа падения для сшитого.

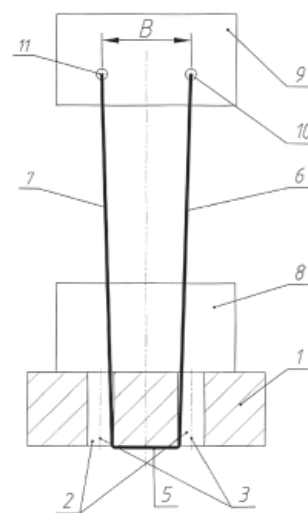


Рис. 16. Схема определения сопротивления раздиру на изделиях из полиэтилена.

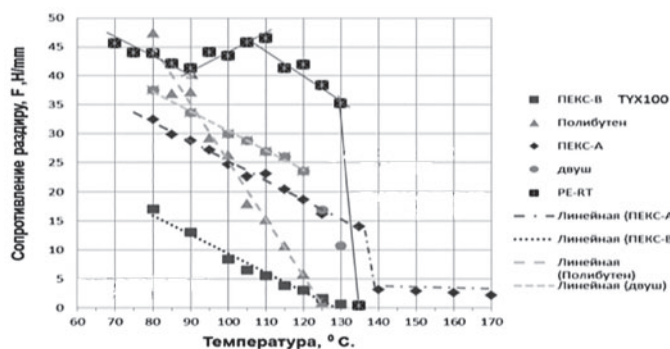


Рис. 17. Зависимость сопротивления раздиру от температуры.



Рис. 18. Кривая раздира при постоянной температуре.

При этих испытаниях выявляется структурная чувствительность метода раздира:

- гладкий, обычно происходящий без отклонения от первоначального направления раздира и без существенных колебаний нагрузки;
- толчкообразный;
- узловатый, при котором неоднократно изменяется направление разрушения и происходят наиболее резкие колебания нагрузок.

Структурная чувствительность метода оценки раздира на раздвоенном образце для создания термочувствительного метода. Температурную зависимость сопротивления раздиру можно снимать либо непрерывно, фиксируя значения сопротивления раздиру, либо ступенчато.

Пример кривой с непрерывным изменением температуры с её фактическим измерением приведен на рис. 19.



Рис. 19. Кривая раздира в условиях постоянно повышающихся температур. Цифры на кривой – температура (°C) в момент измерения усилия раздира.

На рис. 20 изображены термочувствительные кривые, которые показывают, как меняется прочность материалов в различных тем-

Таблица 1. Основные методы испытаний на раздир.

Назначение	Тип разрушения	Номер рисунка	Используемый стандарт
Определение прочности резин при раздире	1. Однократный раздир 2. Непрерывное разрушение	3–7	ГОСТ 262-93
Определение прочности пластмасс при раздире	1. Однократный раздир 2. Непрерывное разрушение	15, 16	СТО 73011750-009-2012 Патент 2698105
Определение прочности пленок при раздире	1. Однократный раздир 2. Непрерывное разрушение	8, 9	ГОСТ 26128-84
Определение прочности прорезиненных тканей при раздире	Непрерывный раздир	10	ГОСТ 30304-95; ISO 4674-77; ISO 13937-4:2000 Determination of tear force of tongue – shaped test specimens (double tear test)
Определение прочности ячеистых материалов при раздире	Непрерывный раздир	11, 12	BS EN ISO 8067:2008
Определение прочности волокон при раздире	Непрерывный раздир		ASTM D 624-54 1. Испытание волокна на раздир при одиночном нагружении 2. Испытание волокна на раздир по схеме крыльев

пературных диапазонах. На рис. 21 показано влияние структуры ПЭТФ плёнки на прочность при раздире в различных диапазонах температур.

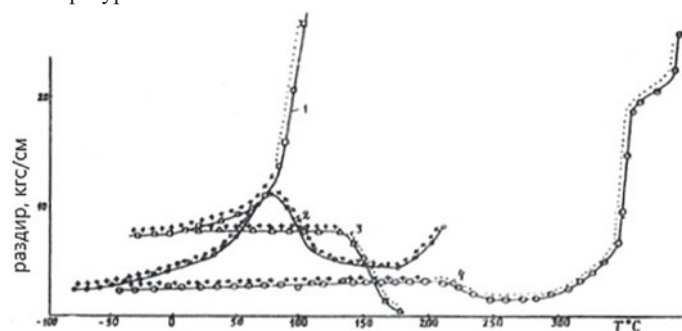


Рис. 20. Термочувствительные кривые: 1 – для ПВХ плёнки, 2 – для двухосноориентированной ПЭТФ плёнки, 3 – для ПК плёнки, 4 – для ПИ плёнки. Над температурными зависимостями показаны области, соответствующие различным видам раздира.

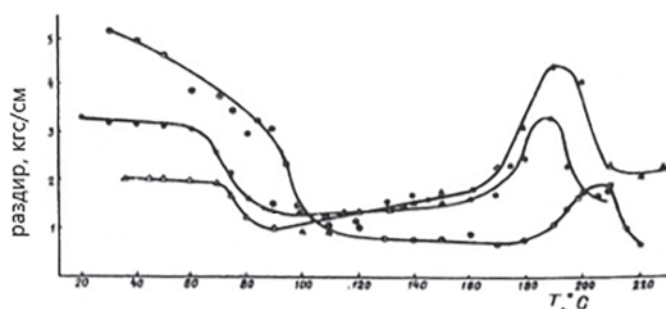


Рис. 21. Зависимость энергии раздира от температуры (термочувствительные кривые) для второй группы режимов вытяжки ПЭТФ плёнки. Температура вытяжки 80°C, удлинение при вытяжке: 300%, 500%, 600%.

Третья группа методов испытания на раздир была разработана для материалов, которые не обладают эластичностью, обеспечивающей испытания согласно ГОСТ 262-93. Использование раздирающего элемента, который ведёт раздир по направлению движения, соответствует обычно используемым параметрам, при которых считается, что элементы круглой формы, вызывающие раздир, не вызывают высоких сдвиговых напряжений, наблюдающихся при резании. В этом случае кромка образца остаётся высокодеформированной. В литературе проанализированы ситуации, связанные с движением тупых предметов в полимерном материале [26]. Характер разрушения, в том случае, когда он определяется раздиром или резанием, существенно различается по виду поверхностей разрушения. Обычно понятия резание и раздир полностью разделяются и на бытовом уровне, поскольку разрушение при раздире всегда характеризуется рваными кромками, в то время как разрушение при резании кромки, по которым разделяется образец, как правило, ровные.

Вопрос о соотношении резания и раздира был рассмотрен В.В. Новиковым [26]. При этом он отметил, что при движении

цилиндрического металлического элемента в материале возникает зона пластической деформации, которая движется перед металлической поверхностью и осуществляет разделение объёма материала по схеме крейзообразования.

Были разработаны методики определения температурных границ использования полимерных труб. Для этого была разработана схема расчёта температурных коэффициентов падения прочности при повышении температуры. На основе разработанных методик были выделены зоны с различным темпом падения прочности (сопротивления раздиру) и было установлено, что есть четыре зоны падения прочности [27]. На некоторых материалах установлены зоны ориентационного упрочнения, вызывающего повышение прочности в области температур 105–125°C.

Таким образом, с помощью испытаний методом определения прочности на раздир удастся установить:

- существенное различие марок полиэтилена по темпу падения прочности;
- наличие зоны ориентационного упрочнения, что характерно не только для материалов типа PE-RT, но и других видов полиэтилена;
- подавление процессов ориентационного упрочнения при раздире при сшивании.

Таким образом, методы определения сопротивления раздиру в настоящее время разработаны для полимерных материалов и изделий. Сводные данные представлены в таблице 1.

Данные таблицы 1 ярко иллюстрируют широкие возможности применения показателей сопротивления раздиру при отработке технологических процессов.

Литература

1. ГОСТ 262-93 (ИСО 34-79) Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые, серповидные образцы).
2. ГОСТ 23016-78 Резина. Метод определения сопротивления раздиру на образцах-полосках.
3. ГОСТ 30304-95 (ИСО 4674-77) Ткани с резиновым или пластмассовым покрытием. Определение сопротивления раздиру.
4. ГОСТ 26128-84 Пленки полимерные. Методы определения сопротивления раздиру.
5. ГОСТ 57023-2016 (ИСО 4674-1:2003) Кожа искусственная мягкая. Методы определения сопротивления раздиру при постоянной скорости растяжения.
6. ГОСТ 7926-75 Резина для низа обуви. Методы испытаний.
7. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980, с.81, 86, 175, 193
8. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964, с.238.
9. СТО 73011750-009-2012 Пластмассы. Метод определения сопротивления раздиру армирующим элементом при различных температурах на раздвоенных образцах.
10. Пат №2698105 РФ, МПК G01N 33/44, G01N 3/24 Способ определения сопротивления раздиру раздирающим элементом изделия из полимера. Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО» (ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО») (RU) заявл. 12.04.2019, опубл. 22.08.2019 Бюл. №24.
11. Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия, 1975, с. 210, 240, 220, 211, 237, 212, 215.
12. Энциклопедия полимеров под ред. акад. В.А. Кабанова. Том 3., М.: Сов. Энци., 1972, с. 231.
13. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров под ред. акад. В.А. Кабанова. М.: Сов. Энци., 1972. Том 3, с.321–322.
14. Краус Д.Н. Усиление эластомеров с. 40, 39, 52, 53. пер. с англ. М.: Химия. 1968
15. Коврига В.В., Пендик С.С., Пятин И.Н. и др. Исследование температурных зависимостей прочностных полиолефинов, используемых для изготовления рабочих труб теплоснабжения. // Пластические массы, 2013, №5, с. 58–60.
16. Коврига В.В., Васильева А.С., Орешенкова Т.Ф., Маликов А.И. Способ определения сопротивления раздиру раздирающим элементом изделия из полимера. Патент РФ №2698105. Дата начала действия 04.12.2019.
17. ISO 22391-1:2007 – изд.1 Е ТС 138/SC 2 Системы пластмассовых трубопроводов для горячего и холодного водоснабжения. Полиэтилен повышенной термостойкости (PE RT). Часть 1. Общие требования.
18. Бергштейн Л.А. Лабораторный практикум по технологии резины. Учебное пособие для техникумов, Л. Химия, 1978, с.128, 197.
19. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с.235, 236.
20. Переработка полимеров. Сборник статей под редакцией Р.В. Торнера. М.: Химия, 1964, с.274, 275.
21. Роузен Б. Разрушение твердых полимеров. М.: Химия, 1971, с. 289, 368.
22. Израелит Г.Ш. Механические испытания резины и каучука. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1949, с.156.
23. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.-Л.: Химия, 1964, с. 227.
24. Коврига В.В., Пятин И.Н., Самойлов С.В., Пендик С.С., Сергеев В.И. Исследование температурных зависимостей сопротивления раздиру армирующим элементом матриц из сшитого полиэтилена // Пластические массы, №9, 2011, с. 44–46.
25. Полимерные пленочные материалы под ред. д.х.н. В.Е. Гуля М.: Химия, 1976, с.185.
26. Новиков В.В. Расчёт сопротивления раздиру пластмасс армирующим элементом в виде тонкой проволоки // Пластические массы, №1–2, 2016, с. 28–29.
27. Васильев А.С., Дроздов Д.А., Федосова С.Н., Зайчикова И.В., Коврига В.В. Исследование зоны высокотемпературного упрочнения в полиэтиленах фирмы Borealis // Пластические массы, 2020, №1–2, с.12–14.
28. Вулканизация эластомеров. Перевод с английского. М.: Химия, 1967, с. 82.
29. Резниковский М.М., Лукомская А.И., Калинова Л.Т., Панин Г.Ф. Каучук и резина, №11, 26 (1965).
30. A.G.Veith Rubb.Chem.Technol., 38, 700 (1965).
31. Обрядчикова К.Н. Изучение закономерностей непрерывного раздира полимерных плёнок при кристаллизации, ориентации и напoлнении. Диссертация на соискание уч.степ. канд.техн.наук. М.: НИХФИ им. Н.Я. Карпова, 1973.
32. Мур Д. Трение и смазка эластомеров США 1972, Пер. с англ. Г.И. Бродского. М.: Химия, 1977, с. 229.
33. Белозёров Н.В. Технология резины. М. Химия 1964, с. 409.
34. Кошелев Ф.Ф., Климов П.С. Общая технология резины. М. Госхимиздат, 1958.
35. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978, 528 с.
36. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов М. Химия, 1974, 272 с.
37. Технология резиновых изделий / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эрбич. Л.: Химия, 1991. 352 с.
38. A.G. Thomas, J. Polymer Sci.,18, 177 (1955).
39. H.W. Greensmith, J. Polymer Sci., 21, 175 (1956).
40. A.G. Thomas, J. Appl. Polymer Sci., 3, 168 (1960).
41. H.W. Greensmith, J. Appl. Polymer Sci., 3, 173, 181 (1960).
42. Бартенев Г.М. Изв. АН СССР, ОТН, №9, 53 (1955).
43. Бартенев Г.М., Разумовская И.В., ДАН СССР, 133, 341 (1960).
44. A. Griffith, Phil. Trans.Roy.Soc., A221, 163 (1921).
45. Френкель Я.И. ЖТФ, 22, 1857 (1952).
46. Bueche A.M., Berry J.P., Fracture, Cambridge, Mass. Techno press., New York, 1959, p. 265.
47. Бартенев Г.М., Вишницкая Л.А. Изв. АН СССР, ОТН, Механика и машиностроение, №4 175 (1961).
48. Лукомская А.И. В сб. «Физико-механические испытания каучука и резины», Госхимиздат, 1960, стр. 121.
49. Busse W.F. Ind. Eng. Chem., 26, 1194 (1934); Rubb. Chem. Technol., 8, 121 (1935).
50. Greensmith H.W., Mullins I., Thomas A.G. Trans Soc. Rheology, 4,179 (1960).
51. Патрикеев Г.А., Гусаров Б.Г., Коноплёв В.Н., Высокомол. соед. 2, 1438 (1960).
52. Rivin D, Rubb. Chem. Techn. 36, 729, 1963.
53. Rivlin R.S., Thomas A.G. J. Polymer Sci., 10. 291 (1953).
54. Greensmith H.W. The Rheology of Elastomers Editor by P. Mason A.N. Wookey, London, 1958, p. 113.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: переработка и применение

Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: injection moulding, practical use

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

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

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

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

¹ Termoran, LLC, Podolsk

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

kalugina@polyplastic.ru

Исследованы технологические, реологические свойства, определены основные технологические параметры переработки стеклонаполненных полифениленсульфидов литьем под давлением, приведены примеры практического применения.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термостабильность, текучесть, литье под давлением

Technological and rheological characteristics of glass-filled polyphenylene sulfides are investigated. Main processing window of injection moulding is determined. Examples of their practical application are given.

Keywords: glass-filled polyphenylenesulfide, thermostability, melt flow, injection moulding

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45

Основной задачей в технологии переработки литьем под давлением является установление оптимальных технологических параметров процесса переработки, способствующих максимальной реализации комплекса свойств материала в отформованном изделии. При этом оптимизация параметров переработки пластмасс литьем под давлением представляет собой многофакторную задачу, в которой практически все параметры взаимосвязаны между собой [1–6].

Так, температура литья, определяющая текучесть полимерного материала и заполняемость пресс-формы, взаимосвязана с давлением литья. Эти параметры вместе оказывают прямое влияние на время цикла литья. Время цикла литья неразрывно связано с объемом цилиндра термопластавтомата и объемом отливки через показатель термостабильности перерабатываемого материала, который определяется временем, в течение которого не изменяется вязкость и текучесть находящегося в расплаве полимерного материала и т.д. При использовании литьевых машин с малым объемом цилиндра возможно литье при более высоких температурах и наоборот. По этой причине при литье образцов по одному и тому же режиму на литьевых машинах разного объема нельзя получить совпадающих результатов.

Таким образом, для получения деталей или изделий из термопластичных полимерных материалов, соответствующих предъявляемым требованиям по прочности, размерам, эксплуатационным и другим характеристикам, необходимо знать технологические свойства и закономерности течения (реологию) перерабатываемого материала, а также данные по влиянию основных технологических параметров переработки на формирование показателей качества деталей.

В известных источниках [1, 7–11] указывается, что переработку композиционных материалов на основе полифениленсульфида осуществляют литьем под давлением при температуре 315–370°C, давлении литья 60–90 МПа и температуре пресс-формы 65–130°C. Эти общие рекомендации применимы для формования образцов толщиной 2–4 мм для механических и других стандартизованных испытаний, и они зачастую не обеспечивают получение разнотолщинных деталей сложной геометрической конфигурации.

В данной статье изложены результаты исследований технологических и реологических характеристик стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (конструкционная марка) и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (ударопрочная марка), ТУ 20.16.59-001-01531596-2018.

Основными показателями технологических свойств, достаточно полно характеризующих перерабатываемость материала, являются текучесть и термостабильность расплава [1, 2, 5, 12].

Показатель текучести расплава (ПТР) стеклонаполненных полифениленсульфидов определяли по ГОСТ 11645 на пластометре модели Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments, температура испытаний и время выдержки в камере прибора приведены в таблице 1.

Термостабильность расплава (τ_r) оценивали по периоду термостабильности, т.е. времени, в течение которого ПТР полимера изменяется не более, чем на 15%.

Как видно из данных таблицы 1, стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок имеют хорошую текучесть и высокую термостабильность расплава, что обеспечивает их стабильную переработку литьем под давлением.

Результаты определения ПТР и термостабильности расплава нескольких партий стеклонаполненных полифениленсульфидов приведены на рис. 1–3. Для наглядности на рисунках прямыми линиями ограничен диапазон изменения ПТР в $\pm 15\%$, который наиболее часто употребляется на практике в качестве допустимой величины.

Таблица 1. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов.

Марка материала	Температура испытаний, °C	Время выдержки, мин.	ПТР	Термостабильность расплава, мин.
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	310°C	5	63	≥ 40
	310°C	20	63	
	310°C	40	67	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	330°C	5	95	≥ 40
	330°C	20	97	
	330°C	40	91	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП	310°C	5	37	≥ 40
	310°C	20	37	
	310°C	40	38	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП	330°C	5	51	≥ 40
	330°C	20	53	
	330°C	40	44	

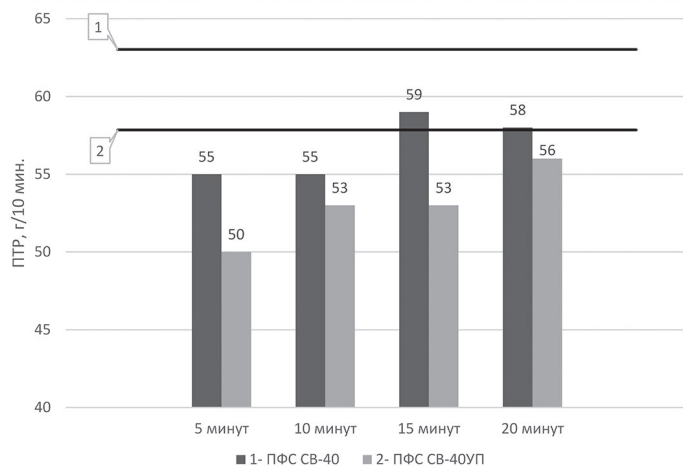


Рис. 1. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (столбец 1) и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (столбец 2) при температуре 310°C.

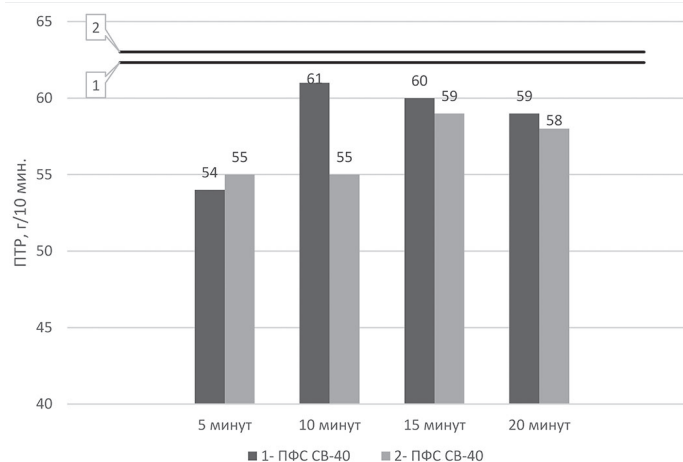


Рис. 2. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонеполненного полифениленсульфида 2-х партий марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 при 320°C.

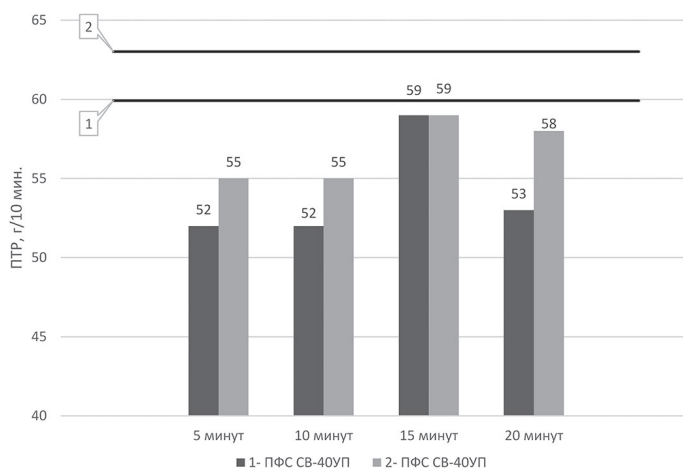


Рис. 3. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонеполненного полифениленсульфида двух партий марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП при 320°C.

Реологические свойства материалов изучали на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 с⁻¹ при температуре 290°C (рис. 4). С увеличением продолжительности выдержки вязкость расплава имеет тенденцию к повышению, что свидетельствует о процессах разветвления и сшивания ПФС. В отличие от конструкционной марки (линия 1), вязкость расплава материала ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (линия 2) повышается более интенсивно, что обусловлено протеканием химических реакций между ПФС и входящим в его состав реакционноспособным модификатором ударной вязкости, а после 40 минут выдержки, вероятно, из-за израсходования реакционноспособных групп в модификаторе, вязкость расплава стабилизируется.

Как следует из реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии на приборе Smart Rheo 5000 SR50 фирмы Ceast-Instron (рис. 4), вязкость расплава стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (линии 3 и 4) в области температур переработки заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры расплава, т.е. более значимое влияние на текучесть материала оказывают напряжения, воздействующие на расплав. Следовательно, при переработке материала для достижения требуемой текучести не следует сильно повышать температуру литья, а текучесть материала можно регулировать скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в пресс-форму.

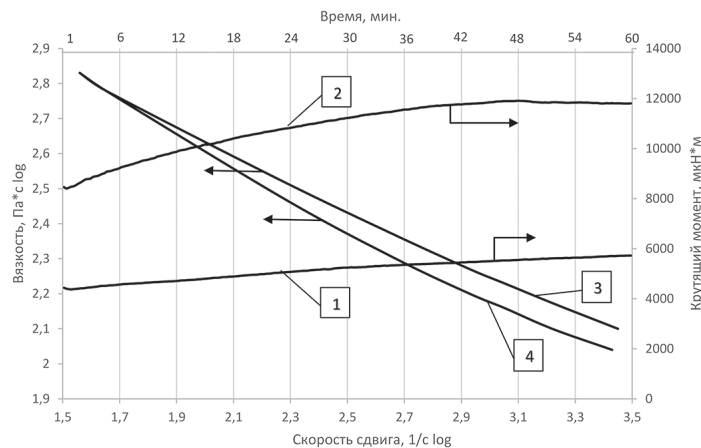


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава материала от времени выдержки при температуре 290°C (линия 1 – Терморан ПФС СВ-40, линия 2 – Терморан ПФС СВ-40УП); зависимость вязкости расплава материала ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 от скорости сдвига при температуре 310 (линия 3) и 330°C (линия 4).

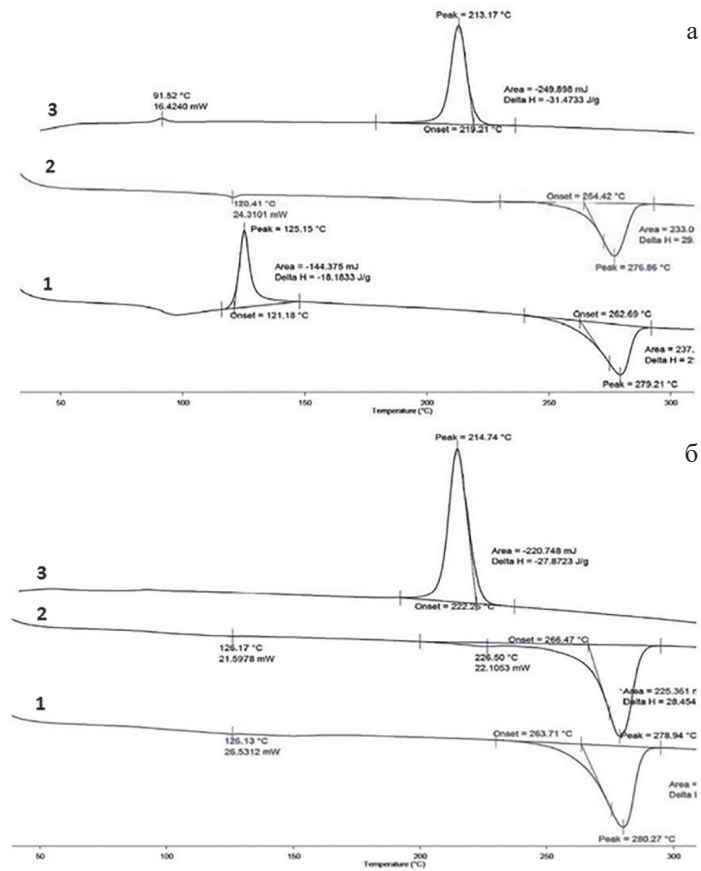


Рис. 5. ДСК-термограммы материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40, полученного при литье в «холодную» пресс-форму (а) и в пресс-форму с температурой 145°C (б): 1 – первичное плавление, 2 – повторное плавление, 3 – охлаждение расплава.

Исследование влияния технологических параметров переработки показало, что наиболее значимо на уровень прочностных свойств, внешний вид и размерную точность изготавливаемых деталей оказывает температура пресс-формы и скорость впрыска,

остальные параметры не оказывают существенного влияния на характеристики материала при переработке в рекомендуемом диапазоне их значений.

Учитывая, что ПФС относится к кристаллизующимся полимерам, было подробно изучено влияние температуры пресс-формы на формирование кристаллической структуры полимера в изготавливаемом изделии.

Как видно из данных таблицы 2, температура пресс-формы существенно влияет на уровень прочностных свойств стеклонеполненного полифениленсульфида. Отметим, что данный фактор практически не влияет на уровень электрофизических характеристик материала.

ДСК-исследования образцов (рис. 5а и 5б), полученных формованием в пресс-форме с разной температурой, объясняют изложенные выше результаты.

На ДСК-термограмме образца (рис. 5а, линия 1), полученного при литье в «холодную» (необогреваемую) пресс-форму, отчетливо виден экзотермический пик при температуре 125°C, обусловленный формированием в ПФС при быстром охлаждении расплава в холодной форме преимущественно дефектных или несовершенных кристаллитов полимера, что вызывает эффект так называемой «холодной» кристаллизации [13], который исчезает при повторном плавлении (рис. 5а, линия 2).

На ДСК-термограмме образца, полученного при литье в пресс-форму с температурой 145°C (рис. 5б), отсутствует пик «холодной» кристаллизации, что свидетельствует о достаточно полной кристаллизации ПФС в данных условиях формования.

Термонормализация образцов (выдержка при 200°C в течение 1 часа), отлитых в пресс-форме с температурой 90°C, приводит к повышению плотности и прочностных свойств композиций ПФС и некоторому снижению ударной вязкости (табл. 2), что обусловлено дополнительной кристаллизацией и повышением степени кристалличности ПФС после отжига.

Таблица 2. Физико-механические и электрофизические свойства образцов материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40, изготовленных в пресс-форме с разной температурой.

Наименование параметра, единица измерения	Температура пресс-формы, °C		
	90	90 + термообр. 1 час при 200°C	145
Плотность, г/см ³	1,65	1,67	1,65
Модуль упругости при растяжении, МПа	14120	14930	14850
Прочность при разрыве, МПа	170	192	183
Модуль упругости при изгибе, МПа	12360	13500	13880
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	252	261	269
Ударная вязкость по Шарпи на образцах б/н, кДж/м ²	58	47	51
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1,4·10 ¹⁶	4,4·10 ¹⁶	2,4·10 ¹⁶
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	2·10 ¹⁵	2,8·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶
Электрическая прочность, кВ/мм	25,4	28,2	27,7

Наибольшая величина степени кристалличности (41%), рассчитанная по площади пика плавления ПФС (в качестве эталонного использовали значение энтальпии плавления кристаллического ПФС, равное 112 Дж/г [13]), была получена на образцах, изготовленных в пресс-форме с температурой 145±5°C, которая практически соответствует степени кристалличности ПФС, термообработанного при 200°C.

Температура пресс-формы значимо влияет и на качество поверхности изготовленных образцов: образцы материала, отформованные в пресс-форме без обогрева, имели матовую с разводами поверхность с хорошо видимыми дефектами. При литье в пресс-форму с

температурой 90°C образцы имели внешне хорошую поверхность, но, как видно из данных таблицы 2, не самый высокий уровень прочностных свойств. Формование в пресс-форму с температурой 145°C позволяет получать изделия не только с высокими характеристиками, но и прекрасным внешним видом и высокой степенью кристалличности, что должно обеспечить стабильность размеров и основных характеристик изделий в процессе эксплуатации.

Таким образом, температура пресс-формы является важным технологическим параметром, определяющим не только заполняемость пресс-формы и внешний вид деталей, но и условия формирования кристаллической составляющей ПФС, и ее температура при переработке должна быть выше температур стеклования и «холодной» кристаллизации ПФС – рекомендуемая температура пресс-формы составляет 145±5°C.

Основные технологические параметры переработки стеклонеполненного полифениленсульфида в разной степени влияют на свойства получаемых изделий, рекомендации по их значениям при переработке можно изложить следующим образом.

Температура литья, обеспечивающая заполняемость формы и монолитность отливок, составляет 300–320°C, при этом температура 1-ой зоны обогрева после загрузки должна быть на уровне 295–305°C, т.е. превышать на 10–15°C температуру плавления ПФС, чтобы материал как можно меньшее время подвергался «сухому» трению во избежание лишнего излома стекловолокна. Температура последующих зон повышается с шагом 5–15°C (в зависимости от количества зон нагрева). При литье тонкостенных деталей сложной конфигурации температуру литья повышают на 10–15°C.

Давление литья несущественно влияет на прочностные свойства материала, но обеспечивает заполняемость пресс-формы. Предпочтительным является литье при давлениях 70–90 МПа.

Давление формования или давление подпитки для компенсации усадки материала при заполнении пресс-формы рекомендуется устанавливать на уровне 50–70% от давления литья, т.е. на уровне 40–60 МПа.

Давление пластикации (давление при наборе дозы расплава материала) не должно быть большим, поскольку материалы марки ТЕРМОРАН™ получают по экструзионной технологии, и они не требуют интенсивной шнековой пластикации. Значения давления пластикации рекомендуется устанавливать на уровне порядка 2–5 МПа.

Скорость впрыска, так же как и давление литья, несущественно влияет на уровень физико-механических характеристик, но существенно влияет на текучесть и, следовательно, на заполняемость пресс-формы и условия уплотнения материала в детали. Рекомендуется устанавливать средние скорости впрыска. При литье тонкостенных деталей сложной конфигурации скорость впрыска повышают.

Время выдержки под давлением определяет условия уплотнения (подпитки) материала при его охлаждении (кристаллизации) в форме. Время выдержки под давлением определяется толщиной детали, но в ряде случаев зависит не от габаритов (толщины) детали или образца, а определяется размерами впускного канала, после «затвердевания» которого подпитка детали материалом не осуществляется. Как показывают результаты экспериментальных исследований, для отливки стандартных образцов, у которых размеры литниковой системы стандартизованы, достаточным временем выдержки под давлением является 8–12 с.

Время выдержки при охлаждении не влияет на уровень прочностных характеристик, но определяет продолжительность цикла переработки и размерную стабильность изделий (коробление). Рекомендуемое время составляет 10–60 с в зависимости от толщины и габаритов детали. Для толстостенных деталей время выдержки при охлаждении увеличивают.

Рекомендуемые технологические параметры изготовления деталей и изделий из стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ представлены в таблице 3. Данные технологические параметры могут корректироваться в зависимости от объема материального цилиндра термопластавтомата и габаритно-массовых характеристик детали.

При переработке материалов марки ТЕРМОРАН™ по рекомендуемым технологическим параметрам и температуре пресс-формы

(145±5)°C изготовленные образцы и детали имеют высокий уровень физико-механических свойств, размерную точность и минимальную пост-усадку.

Таблица 3. Рекомендуемые технологические параметры переработки стеклонаполненного полифениленсульфида методом литья под давлением.

Наименование параметра	Величина параметра
Температура расплава, °C	310–330
Температура формы, °C	145±5
Скорость вращения шнека, об/мин.	40–60
Давление впрыска, МПа	80±20
Давление формования, МПа	50±20
Время выдержки под давлением, с	5–25
Время выдержки при охлаждении, с	10–60
Скорость впрыска, см ³ /с	50–70 (средняя)
Давление пластикации, МПа	2–5

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™ успешно прошли практическое опробование более чем на двадцати предприятиях, показавшее, что данные материалы по технологичности удовлетворяют требованиям серийного производства и перерабатываются в детали различной конфигурации на термопластавтоматах обычного (стандартного) исполнения.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™ успешно использованы для изготовления высокоточных (класс точности *f* по ГОСТ 30893.1-2002) тонкостенных (рис. 6а), корпусных деталей сложной конфигурации (рис. 6б), а также силовых толстостенных (толщина стенок от 10 до 40 мм) изделий (рис. 6в).

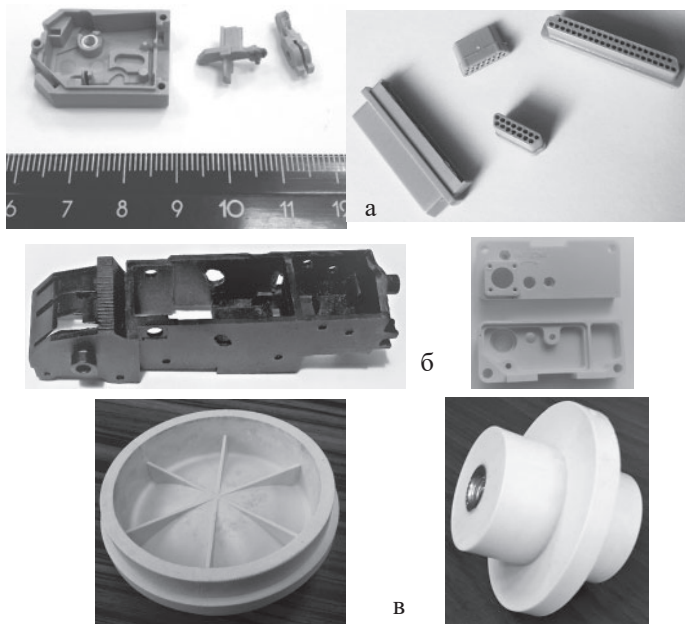


Рис. 6. Высокоточные (а), корпусные (б) и толстостенные (в) детали из стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ППС СВ-40.

По результатам исследований свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ [14] и проведенных эксплуатационных испытаний деталей из них показано, что данные материалы применимы для изготовления методом литья под давлением высокоточных деталей изделий аэрокосмической, специальной, электротехнической и других видов техники, эксплуатируемой в широком диапазоне температур (от минус 196 до 240°C) в жестких условиях внешних воздействующих факторов: температура, влажность, химические и агрессивные среды, различные виды излучений, перепады температур и т.д.

Негорючесть, химическая, биологическая, водо- и влагонепроницаемость обеспечили успешное применение стеклонаполненных полифениленсульфидов для замены прессматериалов типа АГ-4В, ДСВ, amino- и фенопластов, а также композиционных материалов на основе полисульфонов, полиарилатов, полифениленоксида, полиамида-66, поликарбоната, полибутилентерефталата и других термопластов.

К настоящему времени по результатам эксплуатационных испытаний материалы марки ТЕРМОРАН™ внесены в КД более 120 наименований деталей изделий, освоенных в производстве.

Литература

1. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
2. Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. – М.: Химия, 1974. – 270 с.
3. Брагинский В.А. Точное литье изделий из пластмасс. – Л.: Химия, 1977. – 112 с.
4. Шведов Г.А., Алимова Д.У., Барышникова Н.Д. Технология переработки пластических масс. – М.: Химия, 1988. – 511 с.
5. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
6. Освальд Т., Турнг Л.-Ш., Грэмман П.Дж. Литье пластмасс под давлением /под ред. Калинин Э.Л. – СПб.: Профессия, 2006. – 712 с.
7. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
8. Properties of DIC PPS. Проспект фирмы DIC / Сайт: www.dic-global.com/eu/en/products/pps/pdf/dic_pps_property.pdf.
9. ФОРТРОН® Полифениленсульфид (ПФС) / Проспект фирмы Тикона. – 2015. – 55 с.
10. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: barvinsky.ru
11. База полимеров / Сайт: www.plasinfo.ru.
12. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979. – 266 с.
13. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказчиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы. – 2017. – № 1(55) Апрель. – с. 52–59.
14. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. – 2019. – №7–8. – с. 52–56.

Исследование характера стружкообразования при точении термопластов

Research the chip formation process thermoplastic turning

О.Ю. ЕРЕНКОВ

O.YU. ERENKOV

Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

Pacific National University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по установлению взаимосвязи между значениями режимов резания заготовок из термопластов и характером стружкообразования. В качестве исследуемых материалов использованы термопласты капролон и фторопласт-4. Доказано экспериментально, что на характер стружкообразования при точении заготовок из исследуемых полимерных материалов максимальное влияние оказывает глубина резания.

Ключевые слова: полимерные материалы, точение, стружкообразование, режимы резания, деформация сдвига, коэффициент усадки

The article presents the results of experimental studies of the relationship between the characteristics of cutting modes and nature of chip formation for thermoplastics blanks. Caprolon and fluoroplast-4 were used as the studied materials. It has been experimentally proved that the cutting depth has the maximum effect on the chip formation character when turning blanks from the studied polymer materials.

Keywords: polymeric materials, turning, cutting parameters, chip, shear deformation, shrinkage, chip formation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-46-48

Введение

Качество поверхности при точении полимерных материалов во многом зависит от характера и величины деформации обрабатываемого материала в процессе обработки. Внешним проявлением процесса деформирования при наличии значительных пластических деформаций является, как известно [1], усадка стружки. Это физическое явление, связанное с возникновением сложнапряженного состояния материала, со спецификой его разрушения, с изменением его структуры и физико-химических свойств. Степень усадки стружки оценивают посредством соответствующих коэффициентов усадки, которые представляют собой соотношения линейных размеров стружки и срезаемого слоя материала заготовки. Известны следующие коэффициенты: коэффициент укорочения $K_L = L_0/L_{стр}$, коэффициент уширения $K_b = b_{стр}/b_0$, коэффициент утолщения $K_a = a_{стр}/a_0$. Так как объем пластически деформированного материала не изменяется, то $K_L = K_a$.

При резании различных материалов и в разных условиях эти коэффициенты могут принимать различные значения и служить базой для сравнительного качественного анализа влияния тех или иных факторов на характер стружкообразования. Многочисленными исследованиями [2, 3, 4, 5] процесса резания различных конструкционных материалов установлено, что при резании пластичных материалов коэффициент усадки больше, чем при резании материалов хрупких. Например, при резании углеродистой стали величина K_L колеблется от 2 до 6, при обработке чугуна – от 1,5 до 2,5.

Как известно, при резании полимерных материалов образуется стружка нескольких различных типов: простая прерывистая стружка скалывания, сложная прерывистая стружка скалывания, прерывистая стружка с трещинами [5, 6, 7]. Таким образом, по виду стружки также можно косвенно оценить процесс стружкообразования.

Экспериментальные исследования

Цель данной работы – экспериментальное исследование влияния режимов резания при точении заготовок из термопластичных полимерных материалов типа фторопласт-4 и капролон на характер стружкообразования и тип получаемой стружки.

В первой серии экспериментов величины подачи и глубины резания поддерживались постоянными и составляли соответственно: $s = 0,1$ мм/об, $t_p = 1$ мм. Скорость резания варьировалась в пределах от 50 до 300 м/мин для фторопласта-4 и от 100 до 400 м/мин при точении капролона. Коэффициент усадки определялся экспериментальным способом путем измерения толщины элементов стружки. Полученные значения коэффициентов усадки для различных скоростей резания представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов усадки при различных скоростях резания.

Материал заготовок	Коэффициент усадки							
	Скорость резания, м/мин							
	50	100	150	200	250	300	350	400
Капролон	–	1,98	1,91	1,85	1,85	1,84	1,55	1,5
Фторопласт-4	2,04	2,06	2,04	1,98	1,86	1,78	–	–

Целью следующей серии экспериментов является установление влияния глубины резания заготовок из фторопласта-4 и капролона на характер стружкообразования и тип получаемой стружки. Подача поддерживалась постоянной и составляла 0,1 мм/об, скорость резания для фторопласта-4 равнялась 100 м/мин, при точении капролона – 250 м/мин. Глубина резания варьировалась в пределах от 0,5 до 5 мм. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов усадки при различных глубинах резания.

Материал заготовок	Коэффициент усадки						
	Глубина резания, мм						
	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	
Капролон	1,9	1,85	1,78	1,67	1,41	1,24	
Фторопласт-4	2,86	2,70	2,27	1,96	1,55	1,32	

Целью последней серии экспериментов является установление влияния глубины резания заготовок из фторопласта-4 и капролона на характер стружкообразования и тип получаемой стружки. Глубина резания поддерживалась постоянной и составляла 1,0 мм, скорость резания для фторопласта-4 равнялась 100 м/мин, при точении капролона – 250 м/мин. Подача варьировалась в пределах от

0,08 до 0,28 мм/об. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения коэффициентов усадки при различных значениях подачи.

Материал заготовок	Коэффициент усадки					
	Подача, мм/об					
	0,08	0,11	0,17	0,2	0,25	0,28
Капролон	2,3	1,85	1,8	1,76	1,71	1,64
Фторопласт-4	2,6	2,50	2,16	1,84	1,39	1,22

Обсуждение полученных результатов

Анализ данных из таблицы 1 показывает, что скорость резания оказывает некоторое влияние на процесс стружкообразования, о чем свидетельствует снижение значений коэффициента усадки во всем исследуемом диапазоне скоростей для обоих материалов. Такой характер зависимости коэффициента усадки от скорости резания можно объяснить следующим образом.

Разрушение материалов, включая и полимерные, при механической обработке происходит либо путем развития пластического деформирования до некоторого критического состояния, либо путем образования и роста трещин, т.е. хрупкого разрушения [6, 7]. Поэтому отделение срезаемого слоя и образование стружки при резании полимерных материалов может происходить посредством двух типов разрушения: путем среза, осуществляемого касательными напряжениями, и путем отрыва, осуществляемого нормальными напряжениями.

Возникновение того или иного вида нагружения в значительной степени обусловлено реологическими свойствами материала, важнейшее из которых – временная зависимость, т.е. реакция полимерного материала на скорость деформации. В работе [8] представлены результаты исследований, подтверждающих тот факт, что при низкой скорости деформации наблюдается тенденция к пластичному излому с вязкой деформацией, а хрупкое разрушение имеет место при высокой скорости деформации. Таким образом, один и тот же материал в зависимости от характера напряженного состояния при резании и скорости деформации может проявить себя и как хрупкий, и как пластичный, о чем свидетельствует вид получающейся стружки – наличие сдвиговых полос.

Согласно данным, представленным в таблице 1, значение коэффициента K_L уменьшается с увеличением скорости резания. Такое изменение связано со сменой механизма разрушения: от вязкого к хрупкому, с переходом непрерывной сливной стружки к непрерывной суживчатой (элементной), что подтверждается фотографиями стружек капролона и фторопласта-4, рис. 1 и 2.

В данном случае можно говорить только о тенденции такого перехода, коэффициент K_L изменяется в небольших пределах, что коррелирует с незначительными отличиями в строении стружек данных материалов при повышении скорости резания.

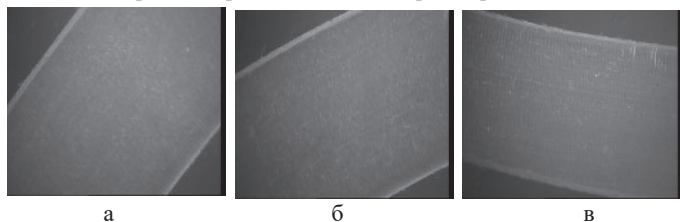


Рис. 1. Типы стружек при точении капролона (×500): а – скорость резания 100 м/мин; б – скорость резания 200 м/мин; в – скорость резания 400 м/мин.

С ростом скорости резания происходит запаздывание пластической деформации, в результате увеличивается угол сдвига, снижается общая величина степени деформации срезаемого слоя. Это обуславливает уменьшение доли деформации сжатия в деформационном цикле «сжатие – сдвиг», и толщина элементов стружки уменьшается, а основной объем элемента стружки оказывается малодеформированным. В результате создаются условия для локализованного сдвига, который сопровождается большой долей хрупкого разрушения, т.е. доля вязкого механизма роста трещин в окрестности режущего лезвия при сдвиге элемента стружки сокращается, что и является причиной некоторого изменения вида стружки с ростом скорости резания.

Из анализа данных таблицы 2 следует, что характер стружкообразования при точении заготовок из исследуемых полимерных материалов меняется с увеличением глубины резания. Об этом свидетельствует динамика изменения коэффициента усадки, а именно: с ростом глубины резания значение коэффициента снижается.

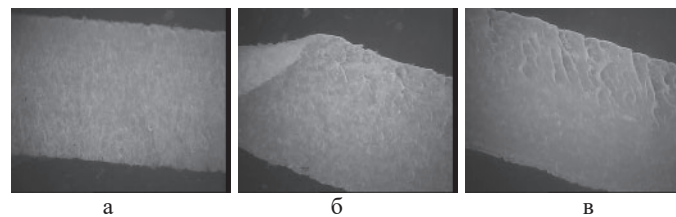


Рис. 2. Типы стружек при точении фторопласта-4 (×500): а – скорость резания 50 м/мин; б – скорость резания 100 м/мин; в – скорость резания 200 м/мин.

При увеличении глубины резания растет объем деформированного материала. Это происходит за счет увеличения длины контакта режущих кромок с обрабатываемым материалом. Кроме того, с ростом глубины резания происходит рост силы резания P_z . Взаимное действие указанных факторов приводит к тому, что в объеме срезаемого материала уменьшается доля деформации сдвига и увеличивается доля деформации сжатия. Как уже неоднократно отмечалось, твердые полимерные тела являются неоднородными как на макро-, так и на микроскопическом уровне. В жестких полимерах всегда имеются различные дефекты, из которых самыми распространенными являются микротрещины, пустоты, включения. Действуя на неоднородный полимер, поле напряжений сжатия становится также неоднородным и создает концентрации напряжений в окрестности любого дефекта.

Таким образом, в результате неоднородной деформации сжатия и локализации сдвиговой деформации на стыках аморфной и кристаллической фаз полимерных материалов при их токарной обработке имеет место тенденция формирования суживчатой стружки с увеличением глубины резания.

Подтверждением такого вывода служат электронные микрофотографии стружек, рис. 3 и 4, полученных при точении капролона и фторопласта-4 с разными глубинами резания.

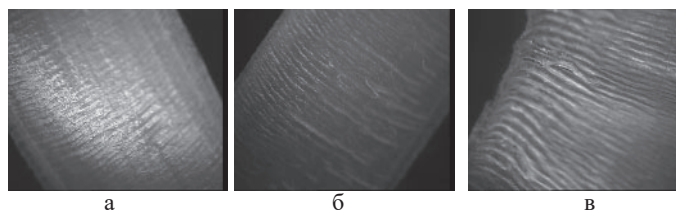


Рис. 3. Типы стружек при точении капролона (×500): а – глубина резания 2 мм; б – глубина резания 3 мм; в – глубина резания 5 мм.

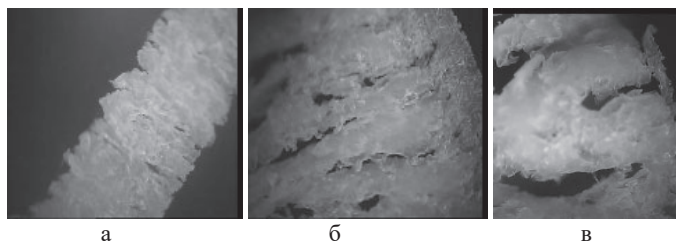


Рис. 4. Типы стружек при точении фторопласта (×500): а – глубина резания 2 мм; б – глубина резания 3 мм; в – глубина резания 5 мм.

Образование суживчатой стружки при увеличении глубины резания свидетельствует об ухудшении условий стружкообразования, росте энергоемкости процесса резания. Рост размеров отдельных элементов, формирующих стружку, происходит вследствие такого изменения условий обработки, при котором возрастают, прежде всего, напряжения сжатия. Все это ведет к снижению качественных показателей обработанной поверхности деталей.

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 3, позволяет сделать заключение о том, что подача также оказывает влияние на протекание процесса стружкообразования. Это заключение подтверждается характером изменения коэффициента усадки с изменением подачи, величина которого снижается с понижением значения подачи.

Как известно [6, 7], с увеличением подачи возрастает также объем деформированного материала и сила резания, аналогично тому, что имеет место при увеличении глубины резания. Следовательно, причины изменения характера стружкообразования при повышении подачи аналогичны причинам изменения при увеличении глубины резания.

Вывод

Экспериментально доказано, что на характер стружкообразования при точении заготовок из исследуемых полимерных материалов максимальное влияние оказывает глубина резания; об этом свидетельствует динамика изменения коэффициента усадки, а именно: с ростом глубины резания значения коэффициента снижаются. Установлено, что в результате неоднородной деформации сжатия и локализации сдвиговой деформации на стыках аморфной и кристаллической фаз полимерных материалов при их токарной обработке имеет место тенденция формирования суставчатой стружки с увеличением глубины резания

Литература

1. Кудинов В.А. Схема стружкообразования (динамическая модель процесса резания)/ В.А. Кудинов // Станки и инструменты. 1992. – № 10. С. 14–17. № 11. С. 26–29.
2. Еренков О.Ю. Повышение эффективности обрабатываемости заготовок из пластмасс//О.Ю. Еренков// Пластические массы. 2006. – № 6. – С. 52–55.
3. Еренков О.Ю. Новый подход к высокопроизводительной механической обработке термопластов резанием/ О.Ю. Еренков// Пластические массы. 2017. №5–6. С. 53–55.
4. Еренков О.Ю. Инновационные технологии механической обработки полимерных материалов резанием / О.Ю. Еренков. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2014. – 202 с.
5. Еренков О.Ю. Технология получения и обработка резанием полимерных композиционных материалов / О.Ю. Еренков. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2014. – 143 с.
6. Ивахненко А.Г. Моделирование напряженно-деформированного состояния полимерного материала при резании с учетом взаимодействия/ О.Ю. Еренков, А.Г. Ивахненко// Вестник машиностроения. 2007. – № 5. – С. 54–57.
7. Ивахненко А.Г. Комбинированный способ токарной обработки заготовок из полимерных материалов/О.Ю. Еренков, А.Г. Ивахненко// Справочник. Инженерный журнал. 2006. – № 5. – С. 23–28.
8. Карташов Э.М. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. / Э.М. Карташов, Б. Цой, В.В. Шевелев. – М.: Химия. 2002. – 736 с.

Закономерности образования утолщения в зоне скругленного угла композитных деталей, формируемых методом вакуумной инфузии на оснастках негативного типа

Regularities of formation of thickening in the rounded corner of parts made of composites molded by vacuum infusion on negative-type tooling

*В.В. СОКОЛОВ, М.Г. ЛЕВАНОВА, Е.В. ЖУКОВА,
П.Ю. АНТИПОВ, О.А. ГОЛИШЕВ, С.В. ДОЛИНСКИЙ*
*V.V. SOKOLOV, M.G. LEVANOVA, E.V. ZHUKOVA,
P.YU. ANTIPOV, O.A. GOLISHEV, S.V. DOLINSKY*

АО «Кронштадт», г. Москва
Kronshtadt Group, Moscow
skit988@mail.ru

В данной работе установлены закономерности образования утолщения в зоне скругленного угла композитных деталей, изготовленных на основе арамидных и углеродных волокон. Показано влияние геометрии радиусной зоны и типа армирующего материала на массу и габариты формирующегося утолщения.

Ключевые слова: углепластик, органопластик, вакуумная инфузия, геометрия скругленного угла

In this work, the regularities of the formation of a thickening in the zone of the rounded corner of composite parts made on the basis of aramid and carbon fibers are established. The influence of the radius zone geometry and the type of reinforcing material on the mass and dimensions of the forming thickening is shown.

Keywords: carbon fiber, organoplastic, vacuum infusion, geometry of a rounded corner

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-49-51

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в самолетостроении, что объясняется уникальным сочетанием их свойств, таких как высокая прочность и низкая плотность. Одним из наиболее динамично развивающихся методов производства ПКМ является вакуумная инфузия. Вакуумная инфузия – это процесс пропитки армирующих материалов связующим с помощью разряжения, возникающего из-за разницы давлений между окружающей средой и загерметизированной формой, находящейся под вакуумом.

Планер современного самолета, выполненный на основе полимерных композиционных материалов, состоит из множества отдельно формируемых деталей. Соединение этих деталей между собой производится различными способами. Существуют три основных вида соединений, применяемых в самолетостроении: клеевые, механические (болтовые, заклепочные и др.) и комбинированные клеемеханические (клееболтовые, клееклепанные и др.) [1]. Необходимость сборки планера из отдельных деталей обуславливает высокие требования к точности их размеров.

Композитные детали, характеризующиеся наличием сопряженных под прямым углом плоскостных элементов, широко используются в авиационной технике. Достоверно установлено, что при формировании композитного изделия на оснастке негативного типа в области скругления угла детали формируется утолщение [2–5] (рис. 1).

Величину утолщения (h_y) можно рассчитать по следующей формуле:

$$h_y = h_p - h \quad (1)$$

Образование утолщения в области скругленного угла детали приводит к снижению ее геометрической точности, что создает трудности при сборке планера. Также оно способствует увеличению массы детали относительно расчетного значения. В связи с этим определение закономерностей формирования утолщения в зоне скругленного угла является важной задачей, решение которой позволит более точно прогнозировать массу и геометрию детали на стадии ее проектирования.

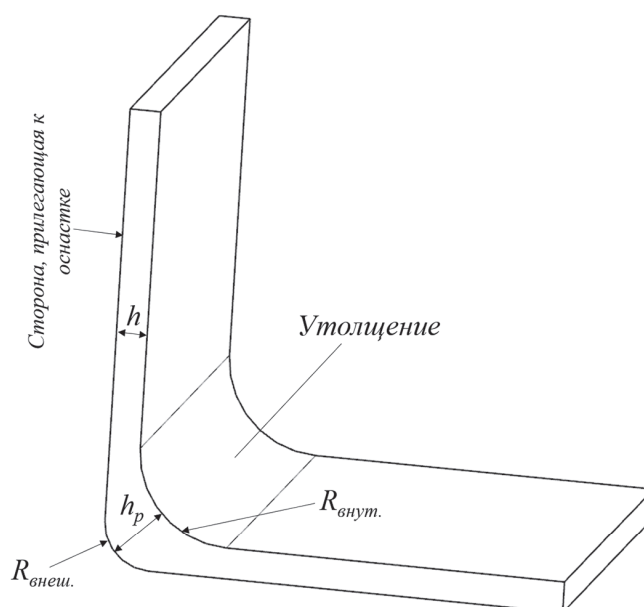


Рис. 1. Схема утолщения, образованного в зоне сопряжения плоскостных элементов детали, где h – толщина детали в области плоскостного элемента, h_p – толщина детали в радиусной зоне, $R_{\text{внеш.}}$ и $R_{\text{внут.}}$ – внешний и внутренний радиусы дуг скругления.

Целью работы являлось установление закономерностей образования утолщения в зоне скругленного угла угле- и органопластиковых деталей, формируемых на оснастках негативного типа, а также оценка влияния утолщения на весовые характеристики детали.

Экспериментальная часть

Для исследования механизма формирования утолщений в зоне скругленного угла методом вакуумной инфузии были изготовлены композитные образцы в виде «коробов» и «уголков» с толщиной 1,25 мм (рис. 2).

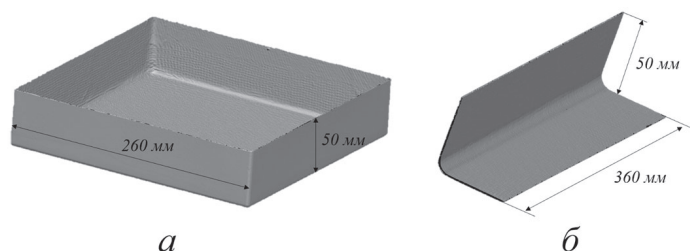


Рис. 2. Полигональные модели углепластиковых «короба» (а) и «уголка» (б).

Формование образцов осуществлялось на металлической оснастке негативного типа. В качестве материалов для их изготовления использовали равнопрочные ткани:

- на основе углеродного волокна Tenax HTA40 саржевого 22502 переплетения;
- на основе арамидного волокна Русар-НТ полотняного переплетения.

В качестве связующего были выбраны эпоксидные смолы.

Измерение и анализ геометрических параметров сформованных образцов осуществлялись при помощи сканерной платформы Romer 7530 SEI-2540-FA и программного обеспечения PolyWorks. Микрофотографии срезов композиционных материалов были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 приведены микрофотографии радиусных зон углепластиковых уголков.

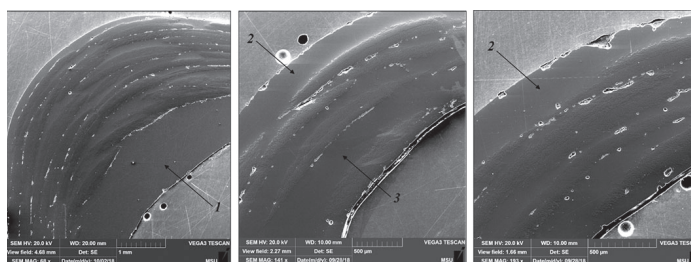


Рис. 3. Микрофотографии радиусных зон углепластиковых уголков, в которых избыточное связующее находится со стороны $R_{\text{внут.}}$ (1), $R_{\text{внеш.}}$ (2), между слоями преформы (3).

Анализ фотографий показал, что утолщение в зоне скругленного угла формируется по причине избыточного содержания связующего, которое концентрируется со стороны внешнего или внутреннего радиусов скругления, а также может быть распределено между слоями преформы.

Сосредоточение избытка связующего со стороны внешнего радиуса скругления, а также между слоями преформы объясняется следующим: уложенная в радиусной зоне под действием внешней изгибающей силы ткань стремится к восстановлению первоначальной формы и при недостаточном усилии прижатия не касается поверхности оснастки. По той же причине может отсутствовать контакт между слоями преформы, уложенными в зоне скругленного угла. В связи с этим при вакуумировании давление уплотнения в данной области меньше, чем на плоскостные элементы (стенки) будущей детали, где площадь поверхности оснастки совпадает с площадью уложенного тканого материала и вакуумного пакета. Это, наряду с тангенциальным сопротивлением, возникающим в области плоскостных элементов между слоями ткани, а также трением между преформой и поверхностью матрицы, препятствует уплотнению преформы в радиусной зоне. В результате зазоры между прилегающим к матрице слоем ткани и самой матрицей, а также между слоями пакета в процессе пропитки заполняются связующим.

Тангенциальное сопротивление (T) представляет собой совместное проявление трения и цепкости при контакте текстильных материалов:

$$T = \alpha S_{\phi} + \beta N, \quad (1)$$

где α и β – параметры, зависящие от природы соприкасающихся поверхностей; N – сила нормального давления. Произведение βN выражает трение скольжения, αS_{ϕ} – цепкость.

Следует отметить, что использование клей-спрея для фиксации слоев преформы значительно снижает их подвижность друг относительно друга в процессе вакуумирования, что также препятствует уплотнению пакета в зоне скругленного угла.

Концентрация излишков связующего в области внутреннего радиуса скругления является свидетельством отсутствия контакта между вспомогательными материалами (разделительной пленкой, распределительной сеткой, вакуумным пакетом) и преформой. Анализ микрофотографий образцов различной геометрии показал, что с увеличением $R_{\text{внеш.}}$ снижается вероятность образования утолщения со стороны внутреннего радиуса, и избыточное связующее концентрируется в зазорах между слоями преформы и/или оснасткой и преформой.

На рисунке 4 представлена зависимость величины утолщения в зоне скругленного угла органопластиковых и углепластиковых образцов от их внешнего радиуса.

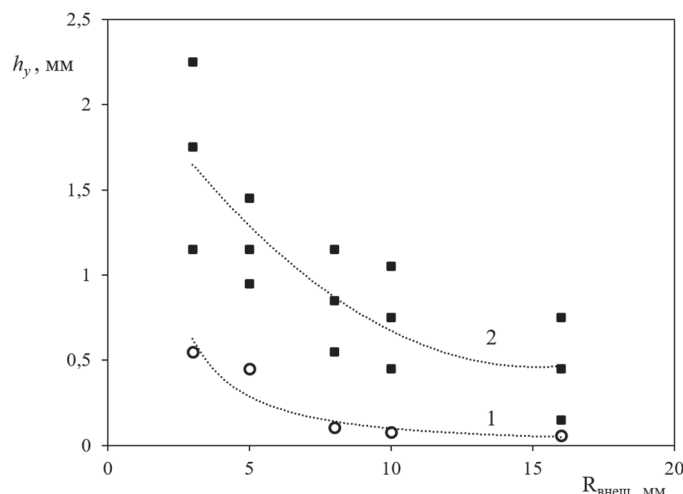


Рис. 4. Зависимость величины утолщения в зоне скругленного угла органопластиковых (1) и углепластиковых (2) образцов от их внешнего радиуса. Толщина образцов ~ 1,25 мм.

Анализ рисунка 4 свидетельствует, что с ростом внешнего радиуса исследованных образцов с 3 до 16 мм величина утолщения монотонно снижается. Наиболее значительное уменьшение h_y происходит в интервалах $R_{\text{внеш.}}$ от 3 до 10 мм для углепластиковых деталей и от 3 до 8 мм – для органоластиковых. При одинаковом внешнем радиусе скругленного угла размер утолщения образцов на основе углеродных материалов в 3–9 раз выше, чем у органоластиковых «уголков». При этом утолщение в зоне скругленного угла образцов на основе арамидных тканей с внешним радиусом от 3 до 5 мм формируется в области внутреннего радиуса, что является следствием отсутствия контакта между вспомогательными материалами и преформой. Перечисленные различия в поведении угле- и органоластиковых образцов, по-видимому, обусловлены тем, что жесткость арамидной ткани при изгибе ниже, чем у углеткани.

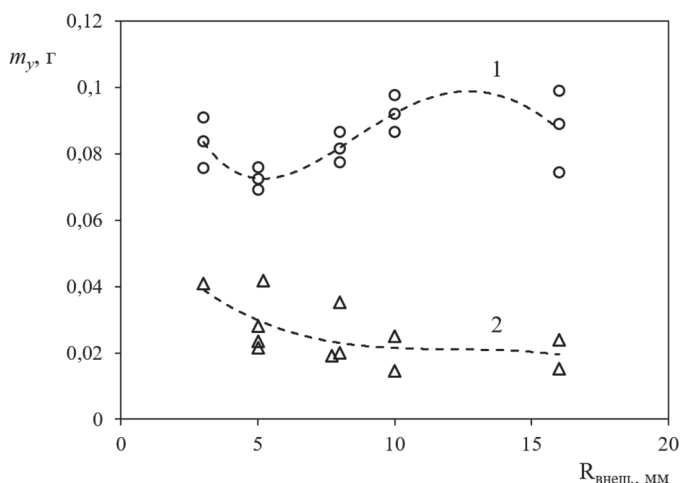


Рис. 5. Зависимость массы утолщения (m_y), сформированного в радиусной зоне длиной 10 мм, от внешнего радиуса углепластиковых (1) и органоластиковых (2) деталей.

Концентрация избытка связующего в зоне скругленного угла приводит к увеличению массы конструкции. Массу утолщения трудно прогнозировать, поэтому ее не учитывают при проектировании детали. Однако основываясь на результатах анализа геометрии образцов со скругленным углом при условии большого объема выборки, можно приблизительно оценить вклад утолщения в общий вес деталей. На рисунке 5 показана зависимость массы утолщения, сформированного в радиусной зоне длиной 10 мм, от внешнего радиуса композитных деталей.

Из рисунка 5 видно, что масса утолщения длиной 10 мм при $R_{\text{внеш.}}$ от 3 до 16 мм находится в диапазоне:

- от 0,07 до 0,1 г у углепластиковых деталей;
- от 0,015 до 0,042 г у органоластиковых деталей.

Различие между массовыми характеристиками утолщений рассматриваемых образцов обусловлено меньшим h_y у органоластиковых «углов» по сравнению с углепластиковыми при одинаковых значениях $R_{\text{внеш.}}$

Экстремальный характер кривой 1 объясняется тем, что масса утолщения зависит от сочетания двух геометрических параметров – h_y и $R_{\text{внеш.}}$. При этом с возрастанием внешнего радиуса скругления размер утолщения снижается. В результате различных сочетаний этих двух геометрических параметров формируются различные по геометрии и, как следствие, по массе утолщения. Анализ кривой 1 показал, что снижение массы утолщения при увеличении внешнего радиуса от 3 до 5 мм объясняется тем, что в указанном интервале $R_{\text{внеш.}}$ размер утолщения резко снижается. При дальнейшем увеличении внешнего радиуса h_y снижается не так интенсивно, параллельно с этим происходит увеличение размера радиусной зоны, что приводит к увеличению массы избыточного связующего, сконцентрированного в скругленном угле, на участке $R_{\text{внеш.}}$ от 5 до 12 мм. В интервале $R_{\text{внеш.}}$ от 12 до 16 мм снова начинает проявляться тенденция к снижению массы утолщения, что связано с продолжением уменьшения h_y . Кривая 2 отличается от первой кривой и носит монотонно убывающий характер. Это обусловлено разницей между размерами утолщения образцов из двух разных материалов, а также тем, что h_y у «углов» на основе арамидных тканей с увеличением $R_{\text{внеш.}}$ меняется не так интенсивно, особенно в интервале от 8 до 10 мм, как у углепластиковых деталей.

Для оценки вклада утолщения в общий вес композитной детали рассмотрим углепластиковый и органоластиковый «короба» с внешними радиусами скругления 10 мм. Так как кривые 1, 2 (рис. 5) при увеличении внешнего радиуса изменяются в узком диапазоне значений масс, то для оценки массы утолщения композитных «коробов» с внешним радиусом 10 мм использовали средние арифметические значения каждого из двух вышеуказанных интервалов, рассчитанные как полусумма верхней и нижней границ. То есть при проведении оценки привеса за m_y приняли:

- 0,085 г для углепластиковых деталей;
- 0,03 г для органоластиковых деталей.

Такой подход является справедливым и с точки зрения того, что разброс h_y при заданном значении $R_{\text{внеш.}}$ достаточно велик.

В таблице 1 приведены значения массовых характеристик рассматриваемых «коробов».

Таблица 1. Массовые характеристики углепластикового и органоластикового «коробов».

Материал образца	Масса короба, г	Масса утолщения, г
Углепластик	221	10,5
Органоластик	191	3,7

Из таблицы 1 видно, что масса утолщения составляет ~ 5 и 2% от массы углепластикового и органоластикового «коробов» соответственно. Указанный привес является незначительным с точки зрения изготовления неответственных композитных изделий бытового назначения, однако для самолетных деталей, выполненных из углепластика, отклонение по массе на 5% может привести к снижению летно-технических характеристик самолета, особенно

при большой доле композиционных материалов в планере. Иначе обстоят дела с изделиями авиационного назначения на основе арамидных волокон. Так как конструкция самолетов не предполагает использования большого количества органоластиковых деталей, то массой утолщения, формирующегося в радиусной зоне, можно пренебречь, и не учитывать ее при проектировании изделия.

Полученные результаты исследования показали, что для проектирования углепластиковых деталей авиационного назначения со скругленными углами необходимо обладать данными о массе утолщения, формирующегося в радиусной зоне.

Заключение

1. Установлены закономерности образования утолщения в зоне скругленного угла композитных деталей. Анализ микрофотографий радиусных зон показал, что утолщение представляет собой избыточное связующее, которое концентрируется со стороны внешнего или внутреннего радиусов скругления, а также может быть распределено между слоями преформы. Показано, что с ростом внешнего радиуса скругления (h_y) с 3 до 16 мм величина утолщения (h_y) монотонно снижается. Наиболее значительное уменьшение h_y происходит в диапазонах $R_{\text{внеш.}}$ от 3 до 10 мм для углепластиковых деталей и от 3 до 8 мм для органоластиковых. При одинаковом внешнем радиусе скругленного угла размер утолщения образцов на основе углеродных материалов в 3–9 раз выше, чем у органоластиковых «углов». Различия в поведении угле- и органоластиковых образцов, по-видимому, обусловлены тем, что жесткость арамидной ткани при изгибе ниже, чем у углеткани.

2. Показано, что масса образующегося в радиусной зоне утолщения длиной 10 мм при $R_{\text{внеш.}}$ от 3 до 16 мм находится в диапазоне:

- от 0,07 до 0,1 г у углепластиковых деталей;
- от 0,015 до 0,042 г у органоластиковых деталей.

Различие между массовыми характеристиками утолщений, образованных в деталях из двух рассмотренных материалов, обусловлено меньшим h_y у органоластиковых «углов» по сравнению с углепластиковыми при одинаковых значениях $R_{\text{внеш.}}$

3. Рассчитано, что масса утолщения, образованного в радиусных зонах «короба» с габаритами основания 260×260 мм, высотой стенки 50 мм и толщиной 1,25 мм составляет ~ 5 и 2% от массы детали при использовании арамидной и углеродной ткани соответственно.

Литература

- Особенности сборки деталей из композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов / Ю.А. Вашуков. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. – 68 с.
- James S. Lightfoot, Michael R. Wisnom, Kevin Potter. Defects in woven preforms: Formation mechanisms and the effects of laminate design and layup protocol // Composites: Part A. – 2013. – 51. – P. 99–107.
- Ismet Baran, Kenan Cinar, Nuri Ersoy, Remko Akkerman, Jesper H. Hattel. A Review on the Mechanical Modeling of Composite Manufacturing Processes // Archives of Computational Methods in Engineering. – 2017. – V. 24. – 2. P. 365–395.
- Centea T., Grunenfelder L.K., Nutt S.R. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2015. – V. 70. – P. 132–154.
- Pascal Hubert, Jan Schubert, Simon Bickerton, Chris Hickey. Towards a design guideline for corners in composite parts / 21st International Conference on Composite Materials, 20–25th August 2017.

Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования

Advanced polymer materials with energy-efficient molding mode for structural composite products

Д.И. КОГАН, Л.В. ЧУРСОВА, Н.Н. ПАНИНА, Т.А. ГРЕБЕНЕВА,
Е.И. ГОЛИКОВ, И.А. ШАРОВА, Ю.А. БАТОРОВА
D.I. KOGAN, L.V. CHURSOVA, N.N. PANINA, T.A. GREBENEVA,
E.I. GOLIKOV, I.A. SHAROVA, Y.A. BATOROVA

АО «Препрег-СКМ», Россия, Москва
Prepreg-SCM JSC, Moscow, Russia
l.chursova@umatex.com

В работе рассматриваются полимерные материалы: эпоксидное связующее и пленочный клей с энергоэффективным режимом формования. Полимерные материалы пригодны для создания конструкционных полимерных композиционных изделий на основе волокнистых наполнителей, получаемых по препреговой технологии. Материалы применяются при изготовлении высоконагруженных, средне- и малонагруженных конструкций, которые могут быть использованы в авиационной, космической, автомобиле-, судостроительной промышленности, железнодорожном транспорте и других областях.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, полимерные композиционные материалы, пленочный клей, энергоэффективный режим формования

The epoxy resin and adhesive film with energy-efficient molding process are considered in present paper. These materials are suitable for production of structural polymer composite products based on fibrous fillers obtained by prepreg technology. They can be used in the aviation, space, automobile, shipbuilding, railway transport and other fields.

Keywords: epoxy resin, polymer composites, adhesive film, power efficient moulding process

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-52-54

Введение

Техника и технология, являясь продуктами цивилизации и прогресса, движимые накопленным человечеством опытом и знаниями, плодами передовых научных исследований, не стоят на месте, постоянно совершенствуются. Развивающаяся быстрыми темпами современная промышленность требует новых разработок, в том числе и в области создания высокотехнологичных материалов с инновационной составляющей, характеризующихся прогрессивными улучшенными эксплуатационными свойствами. Наблюдаемое активное использование в различных областях науки, техники и спорта полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных волокнистыми наполнителями на основе высокопрочных волокон и термореактивной полимерной матрицы, для создания высококачественных пользовательских продуктов различных форм, размеров и сложностей расширяет производственные возможности практически любой отрасли, обеспечивая при этом легкую коррозионностойкую альтернативу традиционным металлическим материалам [1].

В последнее время особенно остро встал вопрос снижения стоимости композиционных конструкций, которые всегда были дороже аналогичных деталей, выполненных из металла. Цена изделия из ПКМ определяется прежде всего стоимостью волокна, полимерного связующего, расходных материалов, оборудования, а также трудоемкостью и энергоёмкостью их изготовления, и должна иметь устойчивую тенденцию к дальнейшему ее снижению. Значительная составляющая стоимости современных ПКМ связана с большими энергозатратами автоклавной технологии, широко используемой в настоящее время при изготовлении силовых деталей во многих ответственных отраслях промышленности, а также с высокой стоимостью такого технологического оборудования. С учетом постоянно увеличивающихся объемов производства конструкций из ПКМ возрастает необходимость разработки промышленных тех-

нологий безавтоклавного формования (out-of-autoclave). В последнее время ведущие специалисты полимерного материаловедения и разработчики изделий из ПКМ активно проводят работы по внедрению в промышленность энергоэффективных безавтоклавных методов получения деталей конструкционного назначения [2–7].

Снижения себестоимости изготовления ПКМ можно также добиться за счет использования связующих, способных быстро отверждаться при невысоких температурах (130–150°C) и создавать ПКМ, не понижая их прочностные и термомеханические характеристики. Возможность реализации энергоэффективных режимов формования таких ПКМ в большей степени определяется использованием эпоксидных связующих, содержащих в своем составе определенные типы отвердителей и ускорителей отверждения, которые, благодаря своей химической природе, способны образовывать при невысоких температурах и коротких режимах отверждения композиционные материалы с повышенными прочностными и термомеханическими характеристиками. Это позволяет сократить время изготовления конструкций и деталей, обеспечивая экономию затрат и повышенную производительность получения конечного материала.

Полимерные материалы для ПКМ с энергоэффективным режимом формования

Изделия конструкционного назначения обычно изготавливаются из препрегов, представляющих собой волокнистый наполнитель, предварительно совмещенный с термореактивным связующим, характеризующимся высокой температурой стеклования (T_g), чтобы обеспечить надежность и безопасность эксплуатации конструкций из ПКМ в случае воздействия высоких эксплуатационных температур (не исключая аварийных случаев при «забросе» температуры) или влияния очень высокой влажности в течение длительного времени, приводящего к нежелательному влагонасыщению полимерной матрицы и снижению ее теплостойкости до допустимых значений. Используемое современное оборудование для получения препрегов

в АО «Препрег-СКМ» позволяет эффективно регулировать и постоянно контролировать содержание связующего, способствуя получению так называемых «калиброванных» препрегов, которые обеспечивают такое важное требование к конструкционным пластикам как воспроизводимость свойств отвержденного композита.

Для получения изделий из ПКМ по энергосберегающей безавтоклавной технологии также возможно использование метода вакуумного формования пакета из препрега. В последующем выложенный на оснастку препрег формируется под действием давления вакуума. Указанные процессы стали осуществимы на практике благодаря ассортименту приспособлений и вспомогательных материалов, разработанных с использованием современных материалов и технологий [2–4].

Для создания перспективных ПКМ конструкционного назначения по препреговой технологии с энергоэффективными режимами отверждения, характеризующихся возможностью формирования по традиционной автоклавной или низкотемпературной безавтоклавной вакуумной ресурсосберегающей технологии, АО «Препрег-СКМ», было разработано однокомпонентное безрастворное эпоксидное связующее марки АСМ 102, которое способно формировать в процессе отверждения полимерную матрицу с рабочей температурой не ниже +100°C ($T_g = 150^\circ\text{C}$), характеризующуюся высокими физико-механическими характеристиками (прочностью при растяжении при температуре 25°C не менее 80 МПа, относительным удлинением при разрыве 3% и модулем упругости 3,4 ГПа). Разработанное связующее имеет оптимальные показатели вязкости, обеспечивающие возможность удаления воздуха из сборки пакета, а при повышении температуры формирует монолитный материал [8].

Достижение оптимального соотношения прочностных, термомеханических и технологических характеристик при создании связующего АСМ 102 стало возможным благодаря химической модификации смеси базовых эпоксиолигомеров, обеспечивающих высокую прочность, теплостойкость и влажностойкость, и термoplastических модификаторов, формирующих непрерывную фазовую морфологию полимерной матрицы, тем самым повышая упругие и диссипативные свойства. Использование в составе эпоксидного связующего марки АСМ 102 комплексной отверждающей системы, содержащей оптимально сбалансированное количество аминных отвердителей и ускорителя отверждения, обеспечивает активное формообразование полимерной матрицы при температурах 130–150°C и невысокую скорость взаимодействия функциональных групп при комнатной температуре, что в итоге позволяет получать высокую степень сохранения технологических характеристик (вязкость и липкость) эпоксидного связующего и его повышенную жизнеспособность в препреге. Кроме того, оптимизация показателя липкости связующего АСМ 102 при комнатной температуре делает препреги на его основе пригодными не только для ручной, но и для автоматизированной выкладки при изготовлении ПКМ, что позволяет повысить качество изготавливаемых изделий из ПКМ за счет исключения человеческого фактора, поднять культуру производства благодаря отсутствию длительного контакта рабочего с препрегом в процессе выкладки заготовки детали, что обеспечивает переход на новый уровень реализации технологии изготовления изделий.

Разработанные препреги на основе безрастворного эпоксидного связующего марки АСМ 102 характеризуются длительным сроком хранения (не менее 45 суток) при температуре 25°C, не содержат летучих компонентов, обеспечивают химическую стабильность благо-

даря отсутствию побочных реакций при хранении и использовании, характеризуются хорошей драпируемостью и оптимальной липкостью при применении и могут быстро отверждаться без значительного саморазогрева реакционной смеси и заброса температуры до пиковых значений, что могло бы создать опасную ситуацию с точки зрения безопасности труда и противопожарной защиты при переработке препрега. Препреги с такими характеристиками являются перспективными материалами для создания композиционных материалов конструкционного назначения с энергоэффективными режимами отверждения, в том числе по низкотемпературным безавтоклавным ресурсосберегающим технологиям формования изделий.

Установленные в ходе исследований термомеханические характеристики образцов пластика на основе эпоксидного связующего марки АСМ 102 и угленополнителей марок АСМ-С200Т и АСМ-С130Р соответствуют значениям: $T_{gdry} = 148^\circ\text{C}$ и $T_{gwet} = 118^\circ\text{C}$ (влагонасыщение 1,2%). Физико-механические характеристики материалов, полученных безавтоклавным методом вакуумного формования препрега АСМ 102-С200Т, несколько уступают по показателям образцам, полученным по традиционной технологии автоклавного формования (таблица 1).

Изготовленные детали из ПКМ на основе препрега марки АСМ 102-С200Т по безавтоклавной вакуумной препреговой технологии характеризуются более низкими прочностными свойствами (снижение до 25%) по сравнению с материалами, полученными с использованием автоклавного оборудования, ввиду их повышенной пористости и толщины монослоя в сравнении с пластиками, полученными вакуум-автоклавным способом, где процесс формования ведётся с приложением избыточного давления формования до 0,7 МПа [3]. Таким образом, изготовление силовых и особо ответственных конструкций и деталей из углепрепрегов на основе связующего марки АСМ 102 необходимо осуществлять с использованием автоклава, а средне- и малонагруженные конструкции можно изготавливать способом вакуумного формования в термощкафу, на обогреваемой оснастке или других неавтоклавных установках. Для решения комплексной задачи по повышению упруго-прочностных характеристик материалов, формируемых по вакуумной безавтоклавной технологии, улучшению качества изготавливаемых деталей и стабильности свойств ПКМ необходимо создание и отработка современной оптимизированной технологии серийного промышленного производства [7, 9].

С точки зрения повышения энергоэффективности процессов изготовления изделий из ПКМ, в частности, различных элементов многослойных (сотовых) конструкций, целесообразно применять интегральную схему формования с использованием препрега с энергоэффективным режимом отверждения и пленочного клея, который должен иметь определенную тиксотропность; обеспечить полную совместимость используемых материалов конструкции (связующее и клей), а также совпадение их температур формования, что даст возможность создания монолитной и бездефектной структуры ПКМ. Интегральная схема формования позволяет проводить склеивание и получение изделий за один технологический цикл, что существенно уменьшает цикл производства конечных изделий.

Создание конструкционных пленочных клеев повышенной прочности с энергоэффективными режимами отверждения, позволяющими проводить совместное формование с препрегами, обладающими схожими энергоэффективными режимами отверждения, является в настоящее время актуальным.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов углепластика на основе связующего марки АСМ 102.

Характеристики углепластиков при температуре 25°C	Безавтоклавная технология		Автоклавная технология (давление 5 бар)	Квота превосходства материала на основе С200Т автоклавного формования
	АСМ 102-С130Р	АСМ 102-С200Т	АСМ 102-С200Т	
Предел прочности при растяжении σ_{11+} , МПа (ASTM D3039)	1250	790	1000	+25%
Модуль упругости при растяжении E_{11+} , ГПа	91	67	74	+10%
Предел прочности при сжатии σ_{11-} , МПа (ASTM D6641)	842	717	766	+7%
Модуль упругости при сжатии E_{11-} , ГПа	105	63	79	+25%
Предел прочности при сдвиге τ_{13} , МПа (ASTM D2344)	70	68	85	+25%

В качестве технологического компонента в комбинации с препрегами на основе связующего марки АСМ 102 при изготовлении изделий из ПКМ был разработан эпоксидный пленочный клей марки АСМ 102К с коротким режимом отверждения, способный к формообразованию при невысоких температурах (до 130°C) и давлениях, без выделения при этом летучих продуктов. Клей АСМ 102К обеспечивает оптимальную липкость и вязкость, а также высокий уровень прочности клеевых соединений (предел прочности при сдвиге отвержденного клеевого соединения при температуре 25°C – 28 МПа; предел прочности при отрыве от сот при температуре 25°C – 5,5 МПа) и за счет этого повышенный ресурс и надежность клеевых конструкций (сотовых и слоистых) в процессе эксплуатации.

При разработке клеевого связующего для создания пленочного клея марки АСМ 102К была решена задача по исключению возможности нежелательного стекания клея с вертикальных поверхностей при формировании клеевого соединения. В состав разработанной клеевой композиции включено большое количество модификаторов вязкости (каучуки, высоковязкие эпоксидные олигомеры, термопласты), которые обеспечивают повышенные тиксотропные свойства клея и стабильность при его использовании. Сравнение реологических характеристик клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К, и связующего марки АСМ 102 (рис. 1) показывает, что вязкость клея и связующего значительно отличаются.

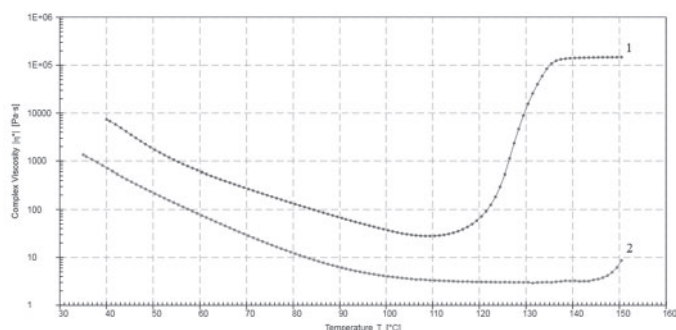


Рис. 1. Зависимость вязкости образцов от температуры при динамическом нагревании со скоростью 2°C/мин: 1 – клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К; 2 – связующего марки АСМ 102.

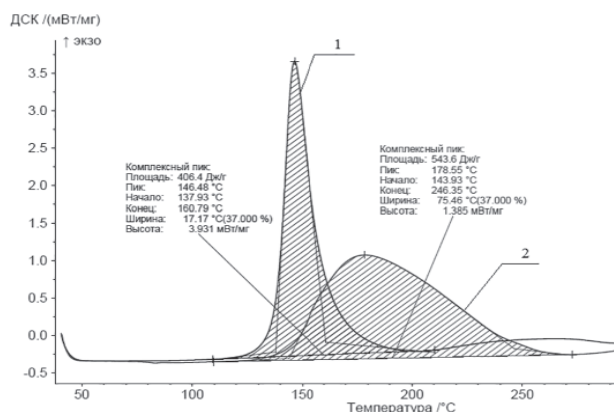


Рис. 2. Диаграмма ДСК отверждения образцов: 1 – клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К; 2 – связующего марки АСМ 102. Скорость нагрева образцов при испытании – 10 град/мин, атмосфера – азот.

При температуре 110°C вязкость клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К (рис. 1, кривая 1), достигает минимального значения – 28,0 Па·с, а при дальнейшем повышении температуры она начинает резко расти вследствие начала активного химического взаимодействия компонентов связующего. У связующего марки АСМ 102 минимальное значение вязкости 3,8 Па·с наблюдается при более высокой температуре 130°C (рис. 1, кривая 2). Такое реологическое поведение тиксотропной композиции клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К (быстрое нарастание вязкости до достижения температуры, при котором связующее марки АСМ 102 имеет минимальное значение вязкости), исключает стекание клея с вертикальных поверхностей и формирует прочное клеевое соединение.

Несмотря на то, что температура формования связующего марки АСМ 102 и клеевого связующего, используемого для получения

пленочного клея марки АСМ 102К, совпадает, кинетические параметры отверждения, определенные методом ДСК (рис. 2), различаются и сопоставимы с данными реологических исследований (рис. 1). Отверждение клеевого связующего начинается при более низких температурах (температура начала реакции 110°C (рис. 2, кривая 1)), формируя при этом высоковязкую полимерную массу, которая не вытекает из формируемого клеевого шва, а затем при дальнейшем повышении температуры выше 130°C происходит его совместное отверждение со связующим марки АСМ 102.

Сравнение реологических характеристик и кинетических параметров отверждения (рис. 1 и 2) образцов связующего марки АСМ 102 и клеевого связующего, используемого для изготовления пленочного клея марки АСМ 102К, позволяет сделать заключение о возможности проводить процессы склеивания и формования изделий из ПКМ с исследуемыми материалами за один технологический цикл.

Заключение

Расплавное эпоксидное связующее марки АСМ 102, препреги на его основе и пленочный клей марки АСМ 102К пригодны для переработки по эффективным автоматизированным технологиям, характеризуются энергоэффективным и ресурсосберегающим температурно-временным режимом отверждения (температура отверждения не выше 130°C, длительность не более трех часов), позволяют снизить энергозатраты на формование конструкционных деталей, делая их конкурентоспособными по стоимости с металлическими конструкциями. Получаемые препреги с длительной жизнеспособностью при комнатной температуре (не менее 45 дней) дают возможность снизить энергозатраты на их транспортирование и хранение до момента переработки за счет исключения использования холодильной техники.

Эпоксидное связующее марки АСМ 102, препреги на его основе и пленочный клей марки АСМ 102К пригодны для создания конструкционных полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей, получаемых по препреговой технологии, применяемых при изготовлении высоконагруженных, средне- и малонагруженных конструкций, которые могут быть использованы в авиационной, космической, автомобильной, судостроительной промышленности, железнодорожном транспорте и других областях техники.

Углепластики на основе связующего марки АСМ 102 в настоящий момент проходят испытания в соответствии с программой общей квалификации авиационных материалов, в ходе которых будут подтверждены упруго-прочностные характеристики, а также стойкость к воздействию различных агрессивных сред и термовлажностному старению, что определит возможность их применения в деталях авиационной техники.

Литература

- Официальный сайт компании "Innovative Composite Engineering", URL: <http://www.innovativecomposite.com/industries>, дата обращения 05.06.2018.
- Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 18–27.
- Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. т. 14. № 4 (3). С. 831–838.
- Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. №4. URL: <http://viam-works.ru/>, дата обращения 05.06.2018.
- Karen Fisher Mason. Autoclave Quality Outside the Autoclave // Composites High-Performance. 2006.
- Хрульков А.В., Григорьев М.М. Безавтоклавные технологии переработки полимерных композиционных материалов нового поколения // Сборник докладов конференции ФГУП ВИАМ. 2015. С. 9.
- Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва. ВИАМ. 2016. 146 с.
- Официальный сайт компании «АО Препрег-СКМ», URL: http://pregreg-acm.com/assets/tex_xarakter.pdf, дата обращения 05.06.2018.
- Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №3. URL: http://viam-works.ru/rub/articles?art_id=1227, дата обращения 05.06.2018.

Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор)

Polyvinyl chloride-based polymer blends (overview)

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Рассмотрены полимерные смеси поливинилхлорида с различными классами полимерных материалов. Предложена классификация смесей. Приведены составы смесей. Обсуждается влияние вводимых добавок на свойства полимеров. Приведены примеры практического использования полимерных композиций.

Ключевые слова: поливинилхлорид, полимерные смеси, компатибилизация

Polymer mixtures of polyvinyl chloride with various classes of polymeric materials are considered. The classification of mixtures is proposed. The compositions of the mixtures are given. The effect of introduced additives on the properties of polymers is determined. Examples of the practical use of polymer compositions are given.

Keywords: polyvinyl chloride, polymer blends, compatibilization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59

Введение

Современная промышленность постоянно требует улучшения технических и потребительских свойств полимерных материалов для производства широкого спектра продукции. С целью получения новых полимерных материалов, расширения их ассортимента перспективны исследования по получению и изучению свойств полимерных смесей на базе уже известных крупнотоннажных полимеров, так как получение материалов с новыми свойствами путем синтеза является длительным и трудоемким процессом.

Одним из наиболее часто используемых в промышленности крупнотоннажных полимеров является поливинилхлорид (ПВХ), занимающий третье место в мире по объемам переработки (11%) после полиэтилена (29%) и полипропилена (19%). Полимерные смеси и композиты на основе ПВХ применяются при производстве строительных и отделочных материалов (оконный профиль, напольные покрытия, натяжные потолки и др.), упаковочных материалов для продуктов питания и фармацевтических изделий, материалов для легкой промышленности (искусственные кожи, пропитки для тканей) и во множестве других областей производства потребительских и промышленных товаров [1].

В данной статье рассматриваются полимерные смеси на основе поливинилхлорида, разработанные и полученные с целью производства материалов с новыми свойствами, либо для получения материалов из вторичного сырья.

Первой запатентованной смесью на основе ПВХ с другим полимером является смесь поливинилацетата и сополимера винилхлорида с винилацетатом, полученная в 1930–1936 гг. путем смешения латексов на основе данных полимеров. В то же время была получена первая жесткая композиция путем экструзионного смешивания поливинилхлорида с полиакриловой кислотой [2].

С тех пор было получено множество полимерных смесей на базе поливинилхлорида и его сополимеров, выпускаемых в виде латексов, пластизолов, органозолов, пластифицированных и жестких композиций. Это привело к тому, что ежегодный объем производства изделий на основе ПВХ оценивается в 50–55 млн тонн, и этот показатель продолжает расти со скоростью 4–5% в год.

Классификация смесей на основе ПВХ

С целью обобщения опубликованных в отечественных и зарубежных литературных источниках сведений о полимерных смесях на базе ПВХ, их систематизации и описания, предлагается классифицировать их по следующим признакам:

по назначению смеси:

- смеси для получения изделия с новыми свойствами;
- смеси для вторичной переработки полимеров;
- по типу использованного полимера:
- смеси с эластомерами;
- смеси с акриловыми полимерами;
- смеси с сополимерами винилацетата;
- смеси с сополимерами бутадиена и стирола;
- смеси с полиолефинами;
- смеси с хлорированными полимерами;
- смеси с поликетонами;
- смеси с инженерными пластиками;
- смеси с полиэфирами;

по параметру совместимости компонентов смеси:

- совместимые;
- ограниченно совместимые;
- компатибилизированные;
- несовместимые.

Смеси ПВХ с эластомерами

Благодаря содержанию акрилонитрильных групп нитрилбутадиеновый каучук (НБК) и стирол-акрилонитрильный каучук (САК) показали хорошую совместимость с поливинилхлоридом, что привело к появлению множества коммерческих полимерных смесей на базе этих полимеров.

Нитрилбутадиеновый каучук (НБК) – это эластомер, используемый чаще всего для модификации ПВХ. Почти все марки НБК совместимы, но не смешиваются с ПВХ. Набор достигаемых свойств достаточно впечатляющий. Многие технологи полагают, что такие смеси являются сплавами. Введение НБК приводит к появлению свойств, характерных для эластомеров – повышенной стойкости к маслам и растворителям, высокой прочности на разрыв, сопротивления истиранию, сопротивления изгибу, повышенной остаточной деформации при сжатии и стойкости к миграции и потере летучих [3].

Для приготовления смесей с ПВХ чаще всего используют НБК с содержанием акрилонитрильных групп в пределах от 25 до 45% [4]. Большинство промышленных смесей содержат от 50 до 90% НБК, который выступает в качестве твердого пластификатора и модификатора перерабатываемости [2]. Однако для получения соответствующей низкотемпературной пластичности требуется вводить значительно больше НБК в рецептуру в сравнении с классическим

пластификатором, к примеру, диоктилфталатом. Очевидно, что преимуществом пластифицированных смесей на базе ПВХ/НБК и ПВХ/САК является отсутствие миграции пластификатора, что обеспечивает большую долговечность получаемых изделий [5].

Вспененные смеси ПВХ со шпигтом НБК используются для производства спасательных жилетов, амортизаторов и изоляторов.

В последнее время отмечено, что процесс окисления НБК позволил совместить смесь ПВХ/НБК с полиамидом, поликарбонатом и полиэфиром [2]. Также было установлено, что НБК обеспечивает хорошую совместимость смеси ПВХ и сополимера монооксида углерода с этиленом и винилацетатом [2].

В литературе упоминаются смеси ПВХ с натуральным каучуком. Приводя результаты реологических и термических исследований смеси ПВХ с эпоксициклическим натуральным каучуком (50% эпоксициклирование), авторы публикации [6] пришли к выводу, что данная система является полностью совместимой. Эпоксициклированный натуральный каучук предлагается в качестве сухого пластификатора для мягких изделий из ПВХ.

Смеси ПВХ с акриловыми полимерами

Наиболее распространенный акриловый полимер – полиметилметакрилат (ПММА) – обладает ограниченной совместимостью с поливинилхлоридом [7]. Смешиваемость зависит от типа хлорированного полимера, тактичности ПММА и молекулярной массы пары полимеров. Основой совместимости данных полимеров является взаимодействие между $-\text{CHCl}-$ группой ПВХ и карбоксильной группой ПММА [2]. Стереоспецифичность ПММА определяет совместимость с ПВХ. Изотактический ПММА несовместим с ПВХ. С другой стороны, синдиотактический ПММА совместим с высокомолекулярным ПВХ при соотношении по массе мономера 1:1 [8].

Несмотря на низкую совместимость, жесткий ПВХ и экструзионный ПММА могут быть смешаны в расплаве с получением совместимой смеси. Данная смесь обычно экструдирована в виде пленки или листа и обладает отличными характеристиками устойчивости к воздействию внешней среды, улучшенной прочностью при ударе, высокой температурой стеклования и высокой температурой тепловой деформации [4].

Довольно подробное исследование совместимости смеси ПВХ с ПММА, полученным из электронных отходов, приведено в работах [9–10]. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии и испытаний физико-механических параметров изделий, полученных из смесей с разным соотношением ПВХ с ПММА, авторы [9–10] делают вывод, что данная смесь обладает крайне низкой совместимостью, но смешение и экструзия с высокими сдвиговыми напряжениями позволяют получить изделия с наименьшим количеством дефектов. Соотношение ПВХ/ПММА 70/30 (% масс.) отмечается как оптимальное по механическим характеристикам.

В технологии переработки ПВХ акриловые полимеры долгое время используются в качестве технологических добавок. Использование среднемолекулярных и низкомолекулярных полиметилметакрилатов позволяет ускорить процесс плавления, получать более однородный расплав, а также ускорить процесс термоформования листов и пленок из ПВХ [11–12].

Смеси ПВХ с сополимерами винилацетата

Самым распространенным полимером в данном классе является сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА). Несмотря на то, что данный сополимер обладает свойствами, по которым его можно отнести к эластомерам, в данной статье он был рассмотрен отдельно от эластомеров и отнесен к классу сополимеров винилацетата, так как определяющим параметром его совместимости с ПВХ является наличие винилацетатных групп, обладающих хорошей совместимостью с ПВХ, что, в свою очередь, привело к появлению значительного количества коммерческих смесей на базе этих двух полимеров. Это же способствовало использованию данного сополимера в качестве компатибилизатора для смеси ПВХ с полиэтиленом [13].

Совместимость СЭВА с ПВХ увеличивается с увеличением содержания звеньев винилацетата (ВА) до примерно 65–70%, а затем снижается. Сополимеры с содержанием ВА менее 40% имеют

ограниченную совместимость и применение. При содержании ВА 8–28% они используются как матирующие добавки при производстве изделий из гибкого ПВХ.

В гибких композициях СЭВА с высоким содержанием ВА служит долговременным пластификатором [5], сопоставимым, а иногда используемым совместно с полимерными пластификаторами, обеспечивающим высокую стойкость к миграции в процессе эксплуатации, а также химическую стойкость. При этом также улучшается теплостойкость и снижаются эффекты влияния окружающей среды на готовое изделие.

ПВХ/СЭВА также получают методом прививки при полимеризации мономера винилхлорида либо в растворе, либо в суспензии в присутствии СЭВА. Такие полимеры находят применение при изготовлении оболочки кабелей специального назначения, медицинских приборов и защитной обуви [3].

Коммерческие смеси ПВХ с СЭВА или ВХ–ВА были предложены для наружных применений в качестве жестких композиций с высокой ударной вязкостью. Данные смеси демонстрируют хорошую твердость, жесткость, достаточную тепло-, химическую и огнестойкость [2].

В статье [14] приводятся результаты исследования барьерных свойств пленок, полученных из смеси ПВХ с СЭВА. Данная полимерная смесь обладает улучшенными барьерными свойствами к водяным парам, кислороду и углекислому газу. Отмечается, что чем выше содержание винилацетатных групп, тем выше показатели барьерных свойств.

Смеси ПВХ с сополимерами бутадиена со стиролом

Сополимеры бутадиена со стиролом, синтезированные по типу «ядро–оболочка», являются ограниченно совместимыми с ПВХ полимерами. В данном типе полимеров «оболочка», чаще всего в литературных источниках относящаяся к акриловым полимерам, обеспечивает совместимость с ПВХ, а бутадиен–стирольное «ядро» поглощает и рассеивает энергию ударных нагрузок [15].

Существует несколько причин смешивания ПВХ с сополимерами типа акрилонитрил–бутадиен–стирол (АБС): улучшение технологичности, механических свойств и вязкости при низких температурах. Хорошие свойства этих смесей обусловлены смешиваемостью между ПВХ и САН-частью АБС-сополимера. Сополимеры, содержащие от 11,5 до 26% акрилонитрила, совместимы с ПВХ [4]. В некоторых случаях АБС может быть заменен на сополимер акрил–стирол–акрилонитрил (АСА) для получения улучшенной смешиваемости и атмосферостойкости [2].

Данные смеси, обычно содержащие 30–60% ПВХ, чаще всего используются для переработки методами экструзии, каландрования, литья под давлением и формования с раздувом. Спектр получаемых изделий довольно широк. Это могут быть бутылки, листы для наружной рекламы, оконная фурнитура, кабели и шланги, печатные формы и ролики, подошвы для обуви, профили, коаксиальные кабели и т.д. [2].

Сополимеры акрилонитрил–бутадиен–стирол (АБС), метакрил–бутадиен–стирол (МБС) и стирол–бутадиен–стирол (СБС) используются в технологии переработки поливинилхлорида в качестве модификаторов ударной прочности. В зависимости от необходимости получения определенных физико-механических свойств, данные сополимеры вводятся в состав ПВХ-рецептуры в количестве 1–10%.

Наилучшей совместимостью с ПВХ обладает сополимер метакрил–бутадиен–стирол (МБС), в связи с чем данный сополимер чаще всего используется для улучшения прочностных характеристик прозрачных жестких изделий из ПВХ. Дозировка может варьироваться от 1 до 5% [12]. При переработке древеснонаполненных ПВХ-композиций дозировка МБС-модификатора ударной прочности может достигать 10% [16].

Интересным является влияние данных сополимеров на теплостойкость получаемых изделий. Температура стеклования САН ненамного превышает температуру стеклования ПВХ, поэтому сильное повышение теплостойкости невозможно. Однако более значительную теплостойкость можно достигнуть, если часть стирола в САН заменить на α -метилстирол (АМС). Поли-АМС имеет температуру стеклования около 170°C, в то время как для полисти-

рола она чуть превышает значение в 100°C. Добавление АМС для получения трехкомпонентного сополимера может повысить температуру стеклования и, таким образом, быть более эффективным в качестве добавки для ПВХ [4].

Смеси ПВХ с полиолефинами

Поливинилхлорид полностью несовместим с полиолефинами. При переработке смесей, содержащих даже малые количества примесей полиолефинов в ПВХ-композиции, отмечается нестабильность течения расплава, а полученное изделие имеет множество поверхностных и внутренних дефектов: воздушные включения, шероховатости, чешуйки и др.

Так как полиэтилен и поливинилхлорид наиболее часто по сравнению с другими крупнотоннажными полимерами используются в производстве одноразовой упаковки и тары, наиболее остро стоит вопрос вторичной переработки этих двух материалов. В связи с этим существует множество исследований возможности совмещения ПВХ с ПЭ в расплаве и получения из них композиционных изделий.

В качестве совместителей ПВХ с ПЭ чаще всего предлагаются полимеры, имеющие сродство как с ПВХ, так и с ПЭ. К примеру, аморфные сегменты хлорированного полиэтилена (ХПЭ) могут взаимодействовать с ПВХ, а его кристаллические сегменты могут вступать во взаимодействие с ПЭ [17].

По причине принципиальной несовместимости коммерческих смесей данных полимеров не существует. Большинство исследовательских работ, связанных со смесями ПВХ с полиолефинами, нацелены на разработку совмещенных систем для переработки вторичного сырья.

Существует несколько подходов к компатибилизации, среди которых можно выделить три основных [18]:

- введение в систему графт- или блок-сополимера, совместимого с каждым из полимеров в смеси;
- введение в смесь реакционного полимера, например, малеинизированного полиолефина [19];
- введение низкомолекулярных реакционно-способных соединений (ангидриды, пероксиды и т.д.).

В литературе встречаются и другие способы совмещения полимеров, такие как совмещение под действием сдвиговых усилий, путем введения в систему мономеров или при помощи предварительной обработки несовместимых компонентов коронным разрядом. Но эти и подобные им методы являются весьма сложными и дорогостоящими, поэтому используются крайне редко.

Пример использования специального блок-сополимера для совмещения ПВХ с ПЭВП приведен в работе [20]. Введение 1% сегментированного бутадиен-стирол-со-акрилонитрил-бутадиен блок-сополимера (рис. 1), содержащего 20% акрилонитрила, в смесь ПВХ/ПЭВП (90/10) приводит к значительному росту прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также к улучшению морфологии данной смеси полимеров.

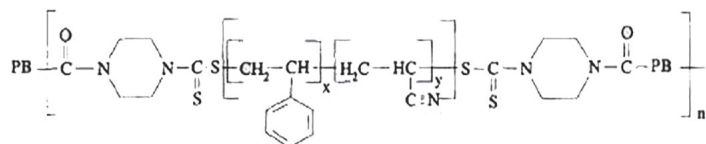


Рис. 1. Структурная формула сополимера бутадиен-*b*-стирол-акрилонитрил-*b*-бутадиена (ПБ-*b*-САН-*b*-ПБ).

В статье [20] также отмечена зависимость физико-механических характеристик совмещенной смеси от содержания стирол-акрилонитриловых звеньев в макроцепи полимера-совместителя. Чем выше содержание звеньев стирол-акрилонитрила, тем выше показатель прочности готового изделия при растяжении и выше относительное удлинение при разрыве, из чего авторы статьи делают вывод, что совместимость увеличивается за счет возникновения взаимодействия полиэтилена с акрилонитрилом.

Похожих результатов добились исследовательская группа университета Нанкай, опубликовавшая результаты [21] по совмещению смеси ПВХ с ЛПЭВП при помощи блок-сополимера гидрированного полибутадиена с полиметилметакрилатом. Степень совместимости ПВХ с ПЭ оценивалась по изменению физико-механических свойств (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что чем выше степень совместимости двух полимеров, тем выше физико-механические свойства готовых изделий. По характеру кривой можно судить, что одним из ограничений при совмещении полимеров является количество активных сегментов полимера-совместителя, взаимодействующих с совмещаемыми полимерами.

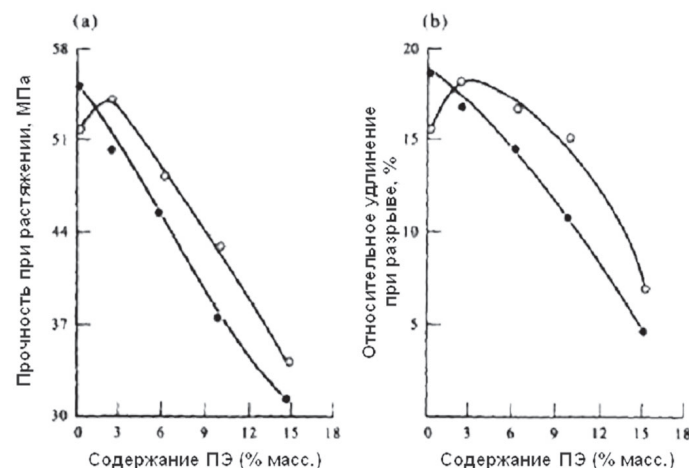


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств смеси ПВХ/ПЭ в зависимости от содержания ПЭ [21].

Наиболее распространенным компатибилизатором для смесей ПВХ с полиолефинами считается хлорированный полиэтилен (ХПЭ). Он не является особенно эффективным компатибилизатором, поскольку в действительности не ожидается, что равномерно хлорированный полимер будет проникать в обе фазы на критическую длину зацеплений. Однако это свойство улучшается при использовании более гетерогенного ХПЭ [4]. В статье [17] приводится пример совмещения ПВХ с полиолефинэластомерами (ПОЭ) посредством введения блочного и статистического хлорированного полиэтилена (*b*-ХПЭ и *г*-ХПЭ). В статье отмечается, что блочный хлорированный полиэтилен показывает большую эффективность в качестве компатибилизатора ПВХ с ПОЭ в связи с более регулярной структурой данного полимера, что проявляется в большей прочности на разрыв и более равномерной морфологии.

Влияние низкомолекулярных соединений рассмотрено в работе [22]. В статье рассматривают эффект введения в смесь ПВХ с линейным полиэтиленом высокой плотности (ЛПЭВП) акриловой кислоты, малеинового ангидрида в присутствии фенольной смолы и *p*-фенилен диамина. Авторы [22] считают оптимальным соотношением ПВХ/ЛПЭВП 20/80 и отмечают значительный рост вязкости данной композиции, из чего делают вывод о том, что в присутствии вышеперечисленных добавок-компатибилизаторов образуются межмолекулярные сшивки между поливинилхлоридом и полиэтиленом. Отмечается также улучшение физико-механических характеристик данной смеси.

В ряде работ [23–25] отмечается сильное влияние пероксида дикумила и триаллил изоцианурата на упрочнение смесей на базе ПВХ с ПЭНП. В работе [23] также отмечается, что введение НБК в смесь ПВХ/ПЭНП/пероксид дикумила приводит к лучшему перемешиванию фаз несовместимых полимеров и улучшает доставку пероксида дикумила на границу раздела фаз.

Пример влияния физической обработки компонентов смеси приводится в работе [26], описывающей результаты эксперимента по изучению смесей ПВХ с ПЭ, совмещенных за счет обработки неплазменного полиэтилена плазменным разрядом. Суть описанного эксперимента заключалась в поверхностной обработке полимера при помощи плазмы с целью получения химических связей, которые обеспечивали бы совместимость ПВХ с ПЭ, а также в получении гомо/графт полимеров – совместителей при помощи плазменной обработки (полимеризация в плазме). Эффективность совместимости оценивалась по изменению физико-механических параметров и поверхностной энергии. Авторы данной работы делают выводы, что обработка полиэтилена перед смешением его с ПВХ приводит к повышению совместимости за счет образования межмолекулярных сшивок и снижения поверхностного натяжения между двумя полимерными фазами.

Смеси ПВХ с хлорированными полимерами

Самым распространенным хлорированным полимером, используемым для получения смесей с ПВХ, является хлорированный полиэтилен.

Смеси ПВХ с хлорированным полиэтиленом (ХПЭ) были запатентованы и коммерциализированы в 1956 году. Тройные сплавы, а именно из ПВХ с ХПЭ и поли-(метилметакрилат-бутилакрилат) (ММБА), были разработаны в 1977 году. Эти смеси использовались для наружных применений, огнестойких настенных покрытий и автомобильных интерьеров. Компаунды для лития под давлением используют для производства канализационных люков, дорожных отражателей, скамеек и т.п. [2].

Хлорированный полиэтилен (ХПЭ) чаще всего используется при производстве изделий из жесткого ПВХ в качестве модификатора ударопрочности и перерабатываемости.

В технологии переработки ПВХ обычно используют ХПЭ с диапазоном содержания хлора 28–40%. При этом стоит учитывать, что свойства ХПЭ зависят от способа хлорирования и содержания хлора (см. табл. 1).

Таблица 1. Зависимость температуры размягчения хлорированного полиэтилена от способа хлорирования и содержания хлора в полимере [27].

Условия хлорирования ПЭНП	Температура размягчения хлорированного полиэтилена (ХПЭ), °C						
	0% Cl	8% Cl	28% Cl	40% Cl	50% Cl	60% Cl	73% Cl
ПЭНП хлорированный в растворе	90	69	20	20	40	157	181
ПЭНП хлорированный в суспензии	90	79	65	69	77	177	184

Смеси ПВХ/ХПЭ также применяют в облицовке водоемов и в кровельных материалах. Смеси производятся на базе частично кристаллических типов ХПЭ. Композиция может быть вулканизованной или термопластичной. ПВХ добавляют как усиливающий полимер. Такие смеси обычно получают в смесителе Бэнбери или в другом подобном закрытом смесителе [3].

Смеси ПВХ с поликетонами

Поликетоны представляют собой чередующиеся сополимеры этилена или пропилена с оксидом углерода (рис. 3).

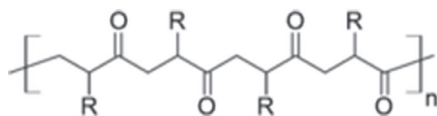


Рис. 3. Общая химическая структура поликетона.

Температуры стеклования поликетонов не очень далеки от комнатной температуры, поэтому их можно использовать в качестве добавок к рецептурам эластичного сополимера, содержащего пластификаторы [4]. Первые смеси ПВХ с сополимером этилена и монооксида углерода были разработаны в 1960 году с целью снижения вязкости расплава. Позже составы были модифицированы – ПВХ смешивали с сополимером этилен-монооксидом углерода с винилацетатом (СОРО-ВАс), показавшим лучшую совместимость с ПВХ [2].

Смеси ПВХ с полиуретаном

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) – это блоксополимеры армирующих жестких изоцианатных сегментов, чередующихся с мягкими сегментами простых или сложных полиэфиров. Их основные свойства включают эластичность, высокую прочность и выдающееся сопротивление истиранию. В смесях ПВХ/ТПУ обычно используются уретаны на основе сложных полиэфиров. Они более совместимы и показывают лучшее течение, но имеют относительно плохую водостойкость [3].

Для вторичной переработки ПВХ применяется смесь ПВХ с пластифицированным диоктилфталатом (ДОФ) и/или эпоксицированным соевым маслом, смешанным с ТПУ и/или СЭВА. Данную рецептуру вспенивают в экструдере или в литьевой машине. По-

лученный материал используют для производства нескользящей обуви с хорошей стойкостью к истиранию [2].

Смеси ПВХ с инженерными пластиками

Из-за плохой термостабильности ПВХ при его переработке следует избегать высокотемпературного смешивания. Известно только несколько смесей ПВХ с инженерными пластиками.

Первая коммерческая смесь этого типа – Cylon™. В ней ПВХ – это матрица, а полиамид (ПА), который плавится ниже 215°C – дисперсная фаза. Эти два полимера совместимы в присутствии пластификатора Elvaloy™ (терполимер этилена, оксида углерода и акрила). Эти мягкие или полужесткие сплавы были коммерчески доступны для покрытия проволоки, применения в автомобилестроении и в выдувном формовании. Они устойчивы к воздействию пламени, истиранию и химическим веществам, просты в обработке и прочны [2].

В статье [28] обсуждается производство мембран на базе смеси ПВХ с поликарбонатом (ПК) методом термически индуцированного разделения фаз. Отмечается улучшение течения потока сквозь мембрану и повышение стойкости к обрастанию. Также были улучшены гидрофильность и прочность на разрыв.

Смеси ПВХ с биодеструктурируемыми полимерами

Сравнительно новым направлением разработки и исследования полимерных смесей является получение смеси крупнотоннажных полимеров (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС и т.д.) с биодеструктурируемыми полимерами. Данный подход может привести к получению упаковочных материалов с приемлемыми потребительскими свойствами, низкой ценой и более высокими экологическими показателями.

При рассмотрении вопроса экологичности упаковки не следует останавливать внимание только на возможности её биоразложения. Существует множество факторов, делающих вклад в экологичность материала: затраты нефти, воды и энергии на получение единицы продукции, а также выбросы углекислого газа при производстве, транспортировке, переработке и утилизации изделий из полимерных материалов. Последний показатель определяется как углеродный след и выражается в количестве парниковых газов (ПГ), образующихся в результате деятельности человека [29].

Для синтеза большинства биоразлагаемых полимеров используют возобновляемые ресурсы, получаемые из растительного сырья, такие как глюкоза, сахароза, метанол, этанол, тростниковая патока, молочная сыворотка и т.д. [30–31]. Большим преимуществом является тот факт, что при производстве сырья для синтеза биополимеров углекислый газ поглощается, а не выделяется.

Поливинилхлорид имеет значительное преимущество над полиолефинами, так как на 57% состоит из хлора, что уже немного повышает его экологичность из-за меньших расходов углеводородов на синтез [4]. Также смешение с полимерами, полученными из возобновляемых источников, может приводить к улучшению термической стабильности ПВХ, что, в свою очередь, может приводить к снижению требуемой дозировки термостабилизаторов [32], некоторые группы которых имеют очень низкие экологические параметры.

Соответственно, разработка полимерных смесей ПВХ с биодеструктурируемыми полимерами может привести к получению материалов со сниженным углеродным следом и с меньшим расходом невозобновляемых ресурсов.

Литература

- Braun D. Recycling of PVC // Prog. Polym. Sci. – 2002. – № 27. – P. 2171–2195.
- Leszek A., Utracki C., Wilkie A. Polymer blends Handbook. – Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2003. – 2378 p.
- Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
- Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Перевод с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
- Wypych G. Handbook of plasticizers. – ChemTech Publishing Toronto – New York, 2004. – 687 p.
- Varughese K.T., Nando G.B., De P.P., De S.K. Miscible blends from rigid poly(vinyl chloride) and epoxidized natural rubber // Journal of Material Science. – 1988. – № 23. – P. 3894–3902.

7. Ramesh S., Yahaya A.H., Arof A.K. Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2002. – № 148. – P. 483–486.
8. Paul D.R., Newman S. *Polymer Blends*. – Academic Press New York San Francisco London, 1978. – 501 p.
9. Suresh S.S., Mohanty S., Nayak S.K. Preparation of Poly (vinyl chloride) / Poly (methyl methacrylate) Recycled Blends: Effect of Varied Concentrations of PVC and PMMA in stability of PVC phase on the Recycled Blends // *Materials Today: Proceeding*. – 2018. – № 5. – P. 8899–8907.
10. Suresh S.S., Mohanty S., Nayak S.K. Preparation and characterization of recycled blends using Poly (vinyl chloride) and Poly(methyl methacrylate) recovered from waste electrical and electronic equipments // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – № 149. – P. 863–873.
11. Ash M., Ash I. *Handbook of Plastic and Rubber Additives*. – Synapse Information Resources, 2013. – 2139 p.
12. Wypych G. *PVC formulary*. – ChemTech Publishing Toronto, 2009. – 299 p.
13. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Использование сополимера этилена с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2019. – № 5. – P. 19–22.
14. Marais S., Bureau E., Gouanve' F., Ben Salem E., Hirata Y., Andrio A., Cabot C., Atmani H. Transport of water and gases through EVA/PVC blend films—permeation and DSC investigations // *Polymer Testing*. – 2004. – № 23. – P. 475–486.
15. Kann Y., Padwa A. PVC Modification with Biobased Poly(hydroxyalkanoates) // *Journal of Vinyl & Additive Technology*. – 2015. – № 21. – P. 259–271.
16. Kim J.K., Pal K. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites. – Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2010. – 176 p.
17. Eastwood E.A., Dadmun M.D. Compatibilization of poly(vinyl chloride) and polyolefin elastomer blends with multiblock/blocky chlorinated polyethylenes // *Polymer*. – 2002. – № 43. – P. 6707–6717.
18. Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends // *Progress in Polymer Science*. – 1998. – № 23. – P. 707–757.
19. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2003. – 214 с.
20. Kroeze E., Brinke G., Hadziioannou G. Compatibilization of blends of low density polyethylene and poly(vinyl chloride) by segmented EB(SAN-block-EB)_n block copolymers // *Polymer*. – 1997. – № 38. – P. 379–389.
21. Quig-Ye Z., Bang-Hua Z., Mou-Dao S., Bing-Lin H. Compatibiliz Effect of Poly(Hydrogenated Butadiene-Methyl Methacrylate) copolymer for PVC/LLDPE blends // *Eur. Polym. J.* – 1996. – № 32. – P. 1145–1150.
22. Francis J., George K.E., Joseph R. Chemical modification of blends of poly (vinyl chloride) with linear low density polyethylene // *Eur. Polym. J.* – 1992. – № 28. – P. 1289–1293.
23. Fang Z., Xu C., Bao S., Zhao Y. In situ crosslinking and its synergism with compatibilization in polyvinyl chloride/polyethylene blends // *Polymer*. – 1997. – № 38. – P. 131–133.
24. Kurian P., George K.E., Francis D.J. Radiation Crosslinking of HDPE/LLDPE Blends in the Presence of Dicumyl Peroxide // *Journal of Elastomers & Plastics*. – 1993. – № 25. – P. 12–21.
25. George K.E., Francis D.J. Studies on PVC/LLDPE Blends // *Journal of Elastomers & Plastics*. – 1992. – № 24. – P. 151–166.
26. Akovali G., Torun T.T., Bayramli E., Erin N.K. Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends // *Polymer*. – 1998. – № 39. – P. 1363–1368.
27. Энциклопедия полимеров. / Под ред. Каргина В.А. – М.: Сов.энц., 1972. – 1224 с.
28. Behboudi A., Jafarzadeh Y., Yegani R. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – № 534. – P. 18–24.
29. Muthu S.S. *The Carbon Footprint Handbook*. – CRC Press, 2016. – 533 p.
30. Sin L.T., Rahmat A.R., Rahmat W.A. *Poly(lactic Acid) – PLA Biopolymer Technology and Application*. – Plastic Design Library, 2012. – 341 p.
31. Reddy C.S.K., Ghai R., Rashmi Kalia V.C Polyhydroxyalkanoates: an overview // *Bioresource Technology*. – 2003. – № 87. – P. 137–146.
32. Лавров Н.А., Ксенофонов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида (обзор) // *Пластические массы*. – 2016. – № 11–12. – P. 16–20.

Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью

Epoxy resins for high temperature resistant polymer materials

М.С. КЛЕБАНОВ

M.S. KLEBANOV

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С.Петрова», Москва
G.S. Petrov Institute of Plastics, Moscow
msk117@yandex.ru

В обзоре рассмотрены эпоксидные смолы, производимые зарубежными компаниями, а также разрабатываемые в зарубежных исследовательских организациях, обеспечивающие получение полимеров с высокой температурой стеклования.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, температура стеклования

The review of epoxy resins, produced by foreign companies and developed in foreign research institutions, which provide high temperature resistant polymers.

Keywords: epoxy resins, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63

Мировое производство эпоксидных смол превышает 3 млн т/год и непрерывно увеличивается. В России промышленное производство эпоксидных смол отсутствует, в незначительных количествах эпоксидные смолы производят некоторые относительно небольшие компании.

Примерно 70–75% мирового производства смол составляют смолы на основе бисфенола А (4,4'-диоксифенилпропана), в России их называют «эпоксидно-диановые» смолы. Полимерные материалы на основе эпоксидно-диановых смол имеют комплекс высоких физико-механических, диэлектрических, адгезионных и других свойств, благодаря чему эти смолы находят широчайшее применение во многих отраслях промышленности – лакокрасочной, электротехнике и электронике, машиностроении и др. Недостатком эпоксидно-диановых смол является невысокая теплостойкость: температура стеклования полимеров на основе эпоксидно-диановых смол, даже с применением наиболее теплостойких отвердителей, не превышает 150°C, что недостаточно для применения в таких областях как авиация, ракетно-космическая техника, в ряде случаев – электроника.

Более теплостойкими являются полимерные материалы на основе эпоксидированных фенольных или орто-крезольных новолаков. Такие смолы производятся практически всеми ведущими мировыми компаниями – производителями эпоксидных смол. Однако теплостойкость полимерных материалов на основе эпоксиноволаков ненамного выше, чем на основе эпоксидно-диановых смол.

Проблема создания эпоксидных смол для получения полимерных материалов с теплостойкостью порядка 200°C и выше всегда была в центре внимания исследовательских организаций. Ещё в СССР в 70–80-х годах прошлого века был разработан и выпускался в промышленном или опытно-промышленном масштабе ряд эпоксидных смол для материалов повышенной теплостойкости. Это смолы марок УП-610 на основе пара-аминофенола, ЭТФ на основе трифенола, УП-688 на основе 4,4'-диаминодифенилметана, ЭХД на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, смолы на основе циануровой кислоты марок ЭЦ, ЭЦН, ЭЦК. В настоящее время эти смолы под такими или другими названиями в небольших количествах выпускают в России компании ЗАО «Химэкс Лимитед» (г. Санкт-Петербург), ООО «Дорос» (г. Ярославль). В институте УкрНИИПластмасс (г. Донецк), который был головным институтом СССР по проблеме «эпоксидные смолы и материалы на их основе» (за исключением лакокрасочных), во второй половине 80-х годов был разработан и производился в опытном и опытно-промышленном масштабе ряд новых эпоксидных смол, позволяющих получать полимерные материалы с теплостойкостью до 300°C, однако с распадом СССР все

новые разработки были утеряны. В настоящее время исследования в области создания эпоксидных смол для материалов повышенной теплостойкости в России не проводятся.

Несмотря на то, что проблеме эпоксидных смол посвящен ряд монографий и обзоров, например [1–7], эпоксидным смолам для теплостойких полимерных материалов уделено недостаточно внимания.

Целью настоящей работы является обзор производимых зарубежными компаниями эпоксидных смол для материалов с повышенной теплостойкостью, а также исследований, опубликованных в открытой печати в данной области.

Наиболее известными эпоксидными смолами для получения теплостойких материалов являются смолы на основе аминифенолов. Эпоксидные смолы на основе пара-аминофенола формулы I производятся многими зарубежными компаниями. Марки смол и компании-изготовители приведены в таблице 1. Смолы являются аналогами российской (советской) смолы марки УП-610. Несмотря на то, что смолы на основе пара-аминофенола разработаны почти полвека назад, они находят широкое применение для изготовления полимерных композиционных материалов без использования растворителей благодаря невысокой вязкости. В России смола УП-610 входит в состав ряда связующих для композитов, применяемых в авиации [8, 9]. Полимерные материалы обладают повышенной теплостойкостью. Так, согласно данным компании Huntsman Advanced Materials (H.Adv.Mat.), температура стеклования (T_g) полимера, полученного отверждением смолы Araldite MY 0500 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС), составляет примерно 250°C (метод ДМА). Компания H.Adv.Mat. выпускает также смолу на основе мета-аминофенола формулы II под маркой Araldite MY 0600. Полимеры на её основе имеют T_g на 20 градусов ниже, при этом более высокий модуль.

Так как для производства композиционных материалов без применения растворителя важное значение имеет вязкость смолы, компания H.Adv.Mat. производит дистиллированные смолы на основе аминифенолов – марки, соответственно, Araldite MY 0510 и Araldite MY 0610. Как видно из таблицы 1, вязкость дистиллированных смол существенно ниже.

Из таблицы также следует, что смолы всех зарубежных производителей имеют существенно более низкую вязкость, чем смола УП-610.

В работе [11] методом ДМА изучена теплостойкость полимеров, полученных отверждением эпоксидных дистиллированных смол формулы I и II (Araldite MY 0510 Araldite MY 0610) с помощью ДДС и 3,3'-диаминодифенилсульфона (3,3'-ДДС). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1. Характеристики эпоксидных смол на основе аминифенолов.

Марка смолы	Эпоксидный эквивалент, г/экв. (эпоксидное число, %)	Вязкость (25°C), Па·с	Фирма-производитель
Araldite MY 0500 (пара-аминофенол)	100–115 (43,0–37,4)	2,0–5,0	Huntsman Advanced Materials
Araldite MY 0600 (мета-аминофенол)	101–111 (42,6–38,7)	7,0–13,0	
Araldite MY 0510 (дистиллированная)	96–106 (44,8–40,6)	0,55–0,85	
Araldite MY 0610 (дистиллированная)	94–102 (45,7–42,2)	1,5–4,8	
jER 630 (пара-аминофенол)	90–105 (47,8–40,9)	5,0–10,0	Mitsubishi Chemical Corporation
0785 (пара-аминофенол)	105–125 (40,9–34,4)	3,5–7,5	Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd.
УП-610 по ТУ 2225-606-11131395-2003 (пара-аминофенол)	Эпоксидное число не менее 33% (соответственно, эпоксидный эквивалент не более 130)	10–11*	

* Показатель вязкости в ТУ не предусмотрен, данные из работы [10].

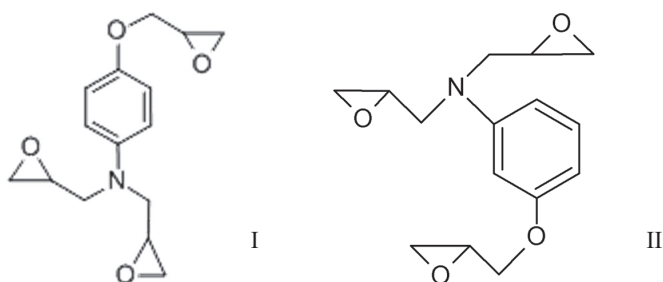
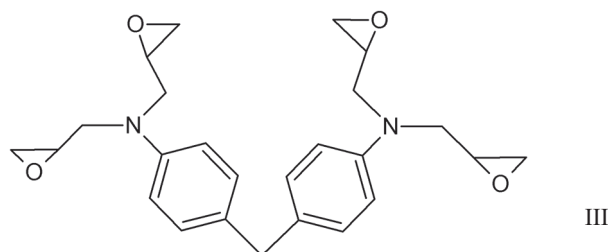


Таблица 2. Температура стеклования полимеров на основе эпоксидных смол формул I и II, отвержденных изомерными диаминодифенилсульфонами.

Смола	Отвердитель	T_g , °C
I	ДДС	270
I	3,3-ДДС	231
II	ДДС	237
II	3,3-ДДС	212

Сравнивая приведенные в таблице 2 данные с данными компании H.Adv.Mat, можно отметить, что полимеры на основе дистиллированных смол имеют несколько более высокую теплостойкость.

Ещё одним типом эпоксидных смол, широко применяемых в аэрокосмической технике в качестве компонента теплостойких связующих для композиционных материалов, являются тетраглицидиловые производные 4,4'-диаминодифенилметана формулы III.

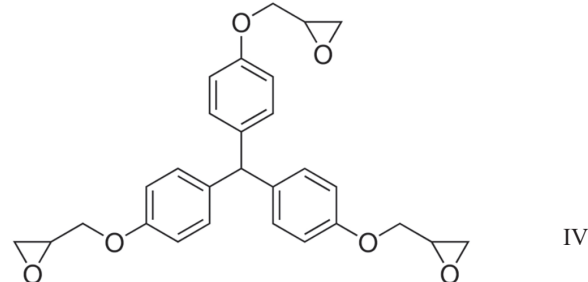


Смола формулы III производится многими зарубежными фирмами, являются аналогами выпускавшейся в СССР в опытно-промышленном масштабе смолы марки УП-688 по ТУ 6-10-20-88.

Таблица 3. Характеристики эпоксидных смол на основе 4,4'-диаминодифенилметана.

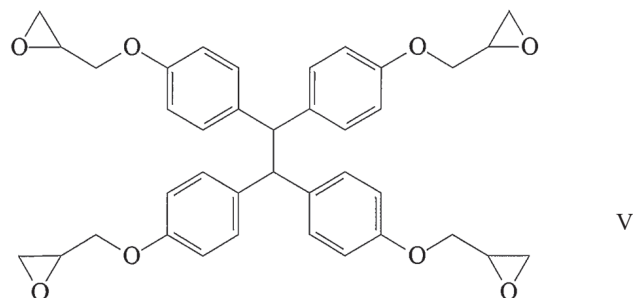
Марка смолы	Эпоксидный эквивалент, г/экв. (эпоксидное число, %)	Вязкость (50°C), Па·с	Фирма производитель
Araldite MY 720 Araldite MY 721	117–134 (36,7–32,1) 109–116 (39,4–37,1)	8,0–18,0 3,0–6,0	Huntsman Advanced Materials
jER 604 0775	110–130 (39,1–33,1) 117–134 (36,7–32,1)	5,0–10,0 5,0–18,0	Mitsubishi Chemical Corporation Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd.
Epilcon 430	110–130 (39,1–33,1)	8,0–14,0	DIC Corporation
Epotohto YH 434 Epotohto YH 434 L	110–130 (39,1–33,1) 110–130 (39,1–33,1)	8,0–18,0 5,0–10,0	Tohto Kasei Co., Ltd

Характеристики смол, производимых различными фирмами, приведены в таблице 3. Как видно из данных таблицы, смолы разных производителей имеют близкие значения эпоксидного эквивалента, но значительно различаются по вязкости. Согласно данным компании H.Adv.Mat., T_g полимеров, полученных отверждением смолы Araldite MY-721 отвердителем Aradur HY 5200 (жидкий ароматический амин), составляет: методом ДМА – 237°C, методом ТМА – 214°C. При отверждении ДДС полимер имеет T_g порядка 250°C (ДМА).



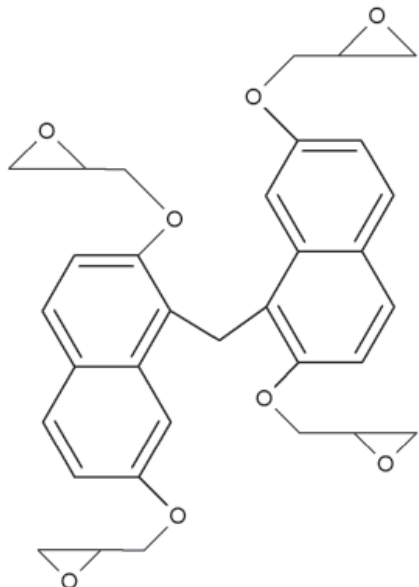
Смола Tactix 742 применяется для получения клеев, композиционных материалов, работающих при высоких температурах.

Смола формулы V на основе тетрафенилоэтана производится компанией Hexion под маркой EPON 1031 и компанией Huntsman Advanced Materials под маркой XB 4399-3.



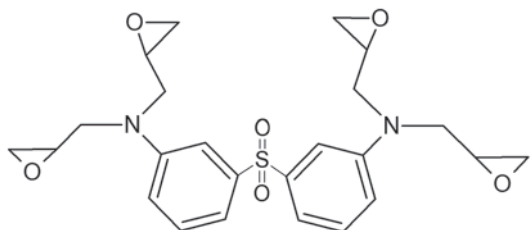
Смола представляет собой твердый высоковязкий продукт, вязкость составляет 39 Па·с при 120°C. Характеристик полимеров на основе смолы не приводится, однако отмечается, что смола используется для получения материалов с повышенной теплостойкостью и химической стойкостью.

Компания DIC Corporation выпускает тетраэпоксид формулы VI под маркой Epiclon HP 4710 на основе продукта конденсации бис-оксинафталина с формальдегидом. Смола представляет собой твердое вещество с температурой размягчения 95°C.



Полимер, полученный отверждением смолы отвердителем каталитического типа – 2-этил-4-метилимидазолом, имеет температуру стеклования 350°C (метод ДМА). При отверждении смолы фенольным новолаком температура стеклования полимера составляет 253°C (метод ДМА). На основе смолы Epiclon HP 4710 авторы патента [12] разработали ряд композиций, используя различные отвердители. Температура стеклования полученных полимеров составила 237–248°C (метод ДМА).

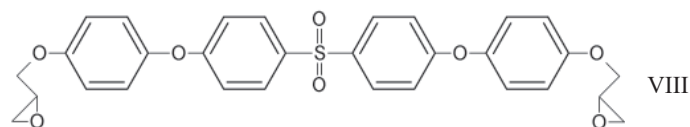
Компания Mitsui Chemical America выпускает эпоксидную смолу марки TG3DAS формулы VII на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона:



Смола выпускается в виде твердых чешуек. Характеристики смолы не приводятся, отмечается, что смола применяется в аэрокосмической промышленности для получения теплостойких высокопрочных материалов, особенно углепластиков.

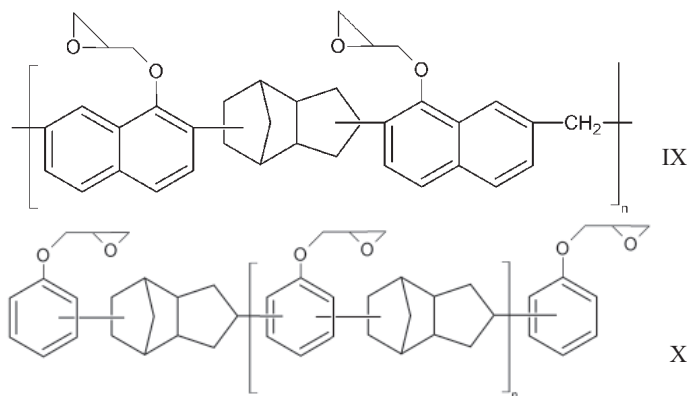
Как видно из приведенных данных, зарубежные фирмы производят эпоксидные смолы, позволяющие получать полимеры с температурой стеклования до 350°C. Ассортимент таких смол не особенно широк, однако исследования в области синтеза эпоксидных смол для полимеров с повышенной теплостойкостью проводятся во многих лабораториях, особенно в Китае, Южной Корее.

Так, в работе [13] описано получение эпоксидной смолы формулы VIII, содержащей простые эфирные связи и сульфоновую группу:



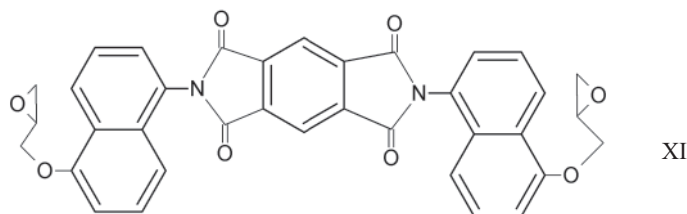
Смола представляет собой твердое вещество с температурой плавления 83°C. Температура стеклования полимера, полученного отверждением смолы 4,4'-диаминодифенилметаном (ДДМ), составляет 241°C, а отверждением ДДС – 256°C (метод ДСК).

В работе [14] приводятся данные по синтезу и свойствам эпоксидной смолы формулы IX на основе новолака, полученного взаимодействием продукта реакции оксинафталина и дициклопентадиена с формальдегидом:



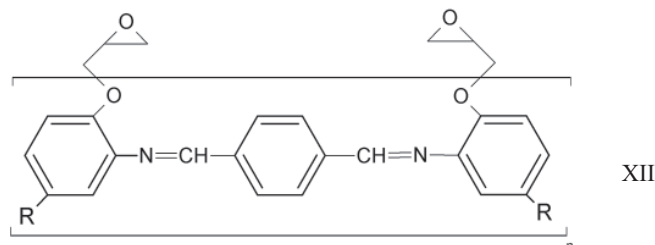
Эпоксидная смола формулы X на основе продукта взаимодействия фенола с дициклопентадиеном производится фирмой Huntsman Advanced Materials под маркой Tactix 556. Авторы работы [14] для получения полимеров использовали ДДС в качестве отвердителя смол формул IX и X, отверждение проводили в одинаковых условиях. При этом температура стеклования полимера на основе смолы формулы IX составила 236°C, а на основе смолы Tactix 556 формулы X – 201°C (метод ДСК).

Получение эпоксидной смолы формулы XI, содержащей имидные циклы, приводится в работе [15]:



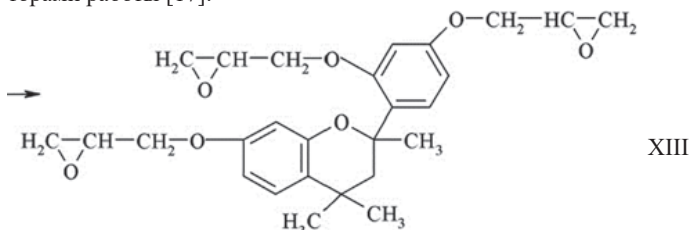
Исходный имидосодержащий фенол синтезировали взаимодействием 5-амино-1-нафтола с пиромеллитовым диангидридом. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДС смолы формулы XI, составляет 228°C (метод ДМА).

Эпоксидные смолы общей формулы XII, содержащие азометиновые группы, синтезированы авторами работы [16]:



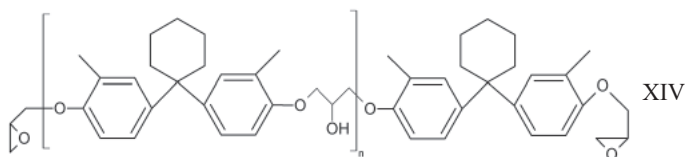
Исходные фенолы, представляющие собой основания Шиффа, получали взаимодействием терефталового альдегида с замещенными орто-аминофенолами. Полученные смолы отверждали пара-фенилендиамин, температура стеклования полимеров составила 202–228°C (метод ДСК) – в зависимости от строения заместителя R.

Очень интересный триэпоксид формулы XIII синтезирован авторами работы [17]:



Это эпоксидное соединение интересно тем, что исходный трифенол получен из простых доступных веществ – ацетона и резорцина. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДС соединения формулы XIII, по данным [17] выше температуры его термической деструкции, которая превышает 300°C. В работе [18] для такого же полимера приводится температура стеклования (метод ДМТА) 290°C.

Эпоксидная смола формулы XIV, содержащая в своей структуре ароматические и циклоалифатические звенья, описана в работе [19]. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДМ смолы формулы XIV, составляет 171,9°C (метод ДМТА), что на 20 градусов больше, чем полимера, полученного в аналогичных условиях отверждением смолы на основе бисфенола А.



Сводные данные по температурам стеклования полимеров на основе всех рассмотренных в обзоре эпоксидных смол представлены в таблице 4.

Таблица 4. Температура стеклования полимеров на основе эпоксидных смол.

Формула смолы	Отвердитель	Метод определения	T _g , °C	Источник
I	ДДС	ДМА	250	Данные компании H.Adv.Mat.
			270	[11]
I	3,3-ДДС	ДМА	231	[11]
II	ДДС	ДМА	237	[11]
	3,3-ДДС		212	
III	Aradur HY 5200	ДМА	237	Данные компании H.Adv.Mat.
		ТМА	214	
	ДДС	ДМА	250	
IV	ДДС	ДМА	340	Данные компании H.Adv.Mat.
VI	2-этил-4-метил-имидазол	ДМА	350	Данные компании H.Adv.Mat.
	Фенольный новолак		253	
	–		237–248	
VIII	ДДМ	ДСК	241	[13]
	ДДС		256	
IX	ДДС	ДСК	236	[14]
X	ДДС	ДСК	201	[14]
XI	ДДС	ДМА	228	[15]
XII	Пара-фенилен диамин	ДСК	202–228	[16]
XIII	ДДС	ДМТА	>300	[17]
			290	[18]
XIV	ДДМ	ДМТА	171,9	[19]

Таким образом, как следует из приведенного обзора, ряд зарубежных компаний производит эпоксидные смолы, позволяющие получать полимеры с температурой стеклования до 350°C. Исследования в области синтеза новых эпоксидных смол для получения теплостойких полимерных материалов проводятся во многих лабораториях мира, достигнуты определенные успехи. Вероятно, в связи со спецификой областей применения теплостойких эпоксидных полимерных материалов не все результаты исследований доступны в открытой печати.

Литература

1. Epoxy Resins. Chemistry and Technology. 2-nd Ed. / Ed. by May, C.A. – New York-Basel: Marcel Dekker, 1988. 1288 pp.
2. Ellis B. Chemistry and technology of epoxy resins. – London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993. 1st ed. 332 pp.
3. Hamerton I. Recent Developments in Epoxy Resins. – RAPRA Technology Ltd., 1997. 186 pp.
4. Gibson G. // Brydson's Plastic Materials. 2017. C.27, p. 773–797.
5. Dr.Panda H. Epoxy Resins Technology Handbook. – Asia Pacific Business Press Inc., 2017. 576 pp.
6. Jin F-L., Li X., Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. // J.of Industrial and Engineering Chem., 2015, vol. 29, pp. 1–11.
7. Pham H.Q., Marks M.J. Epoxy resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley Blackwell (John Wiley & Sons), 2012. 3rd ed., pp.154–244.
8. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения. // Труды ВИАМ, 2013, № 4.
9. Меркулова Ю.И. Связующие для получения полимерных композиционных материалов способом вакуумной инфузии. // Дисс. ВИАМ, Москва, 2016.
10. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов Ю.Д. Реологические свойства вязкого эпоксидного олигомера. // Пласт.массы, 2016, № 3–4, С. 13–14.
11. Ramsdale-Capper R., Foreman J.P. Data from static and dynamic mechanical tests of different isomers of amine cured multifunctional epoxy resins. // Data in brief, 2018.
12. Pat. US. (publ. 2016). Epoxy resin composition, cured product, heat radiating material, and electronic member.
13. Lee G.S., Lee Y.C., Gong M.S. Preparation of epoxy resins containing ether ether sulfone unit and thermal properties. // Bull. Korean Chem. Soc., 2001, vol. 22, №12, pp. 1393–1396.
14. Ren H., Sun J., Wu B., Zhou Q. Synthesis and characterization of novel epoxy resin containing naphthyl/dicyclopentadiene moieties and its cured polymer. // Polymer, 2006, vol. 47, pp. 8309–8316.
15. Ren H., Sun J., Zhao Q., Zhou Q., Ling Q. Synthesis and characterization of novel heat resistant epoxy resin based on N,N'-bis(5-hydroxy-1-naphthyl)pyromellitic diimide. // Polymer, 2008, vol. 49, pp. 5249–5253.
16. Kaya I., Gul M. Synthesis, characterization and some properties of epoxy resins containing azomethine bonding. // Chinese J. of Polymer Sci., 2013, vol. 31, №8, pp.1087–1095.
17. Cheng J., Chen J., Yang W.T. Synthesis and characterization of novel multifunctional epoxy resin. // Chinese Chemical Letters, 2007, vol. 18, pp. 469–472.
18. Cheng J., Li J., Zhang J.Y. Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. // eXPRESS Polymer Letters, 2009, vol. 3, №8, pp. 501–509.
19. Xu Y., Luo M., Peng H., Wang X., Su S. Synthesis and characterization of novel high heat resistant epoxy resin. // Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2011, vol. 34, №4, pp. 43–50.



Степан Степанович Песецкий

1949–2020

В апреле 2020 года ушёл из жизни главный редактор журнала «Полимерные материалы и технологии», доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделом «Технология полимерных композитов» Института механики металлополимерных систем имени В.А. Белого (ИММС) НАН Беларуси Степан Степанович Песецкий.

Степан Степанович Песецкий пришёл в полимерную науку в 1971 году после окончания Белорусского технологического института имени С.М. Кирова (Минск) по специальности «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков». Он поступил на работу в ИММС АН БССР и всю свою научную жизнь провел в этом институте, пройдя путь от мастера участка по переработке пластмасс до заведующего отделом «Технология полимерных композитов».

В 1980 году С.С. Песецкий защитил в Рижском политехническом институте кандидатскую диссертацию по теме «Исследование литевых адгезионных соединений полиамидов с металлами» и с тех пор сосредоточился на исследовании конструкционных композиционных материалов.

В своей научно-исследовательской деятельности он успешно сочетал исследовательские и опытно-промышленные работы, направленные на обеспечение потребностей машиностроительных предприятий Беларуси. Результаты исследований С.С. Песецкого послужили базой для создания ассортимента материалов и изделий, широко внедрённых в промышленность республики.

С.С. Песецкий систематически взаимодействовал с крупнейшими предприятиями, такими как Минский тракторный завод, ОАО «Гомсельмаш» (Гомель) и ОАО «Лидасельмаш» (Лидя), а также с крупнейшими предприятиями России, например, АвтоВАЗом. В ходе этих работ им было создано свыше 150 марок композиционных материалов машиностроительного назначения на основе полиамидов, полиэфиров и других конструкционных термопластов.

Степан Степанович Песецкий являлся научным руководителем крупных и успешно реализованных заданий программ союзного государства Беларусь–Россия, таких как «Композит» (2008–2012 гг.), а также «Компомат» (2013–2016 гг.).

В сферу интересов С.С. Песецкого входили также общие исследовательские работы со специалистами Китайской народной республики в 2014–2016 годах.

С.С. Песецкий – автор более 440 научных трудов, в том числе одиннадцати коллективных монографий и свыше двухсот статей, опубликованных в академических журналах Республики Беларусь, Российской Федерации, Украины, а также в международных периодических изданиях в области науки о полимерах.

Его технические разработки защищены более чем 150 авторскими свидетельствами и патентами.

В последние годы своей жизни Степан Степанович много внимания уделял работе в журнале «Полимерные материалы и технологии», главным редактором которого он являлся.

Редакционная коллегия журнала «Пластические массы» выражает искренние соболезнования нашим коллегам и друзьям из Беларуси, а также родным Степана Степановича в связи с его кончиной.

Редакция