



Структура и свойства

- ◇ Оптимизация химического состава высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации полимерных дисперсий при суспензионной полимеризации мономеров.
С.М. Левачев, И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов, О.А. Сацкевич, А.В. Андреева, Е.С. Ключин 4
- ◇ Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость. *А.В. Саморядов, В.Б. Иванов, Е.В. Калугина* 8
- ◇ Получение и исследование свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена высокого давления с металлсодержащими нанонаполнителями. *Н.И. Курбанова, Т.М. Гулиева, Н.Я. Ищенко* 12
- ◇ Закономерности проявления анизотропии свойств в трех взаимно перпендикулярных сечениях стеклоуглепластика. *Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, Е.В. Крашенинникова* 15
- ◇ Направленное изменение функциональных свойств композитных фенолформальдегидных катионитов. *Р.М. Розов, Е.Ю. Васинкина, Н.В. Борисова, С.Г. Калганова, Т.П. Устинова* 20
- ◇ Влияние технологических режимов на прочностные свойства композиционных материалов на основе полиимидов. *В.М. Аристов, Е.П. Аристова* 23
- ◇ Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями. *Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский* 25

Синтез и технология полимеров

- ◇ Синтез *m*-, *o*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиаминов и их окислительная полимеризация. *Т.А. Борукаев, А.Х. Саламов, А.В. Орлов* 29

Анализ и методы расчёта

- ◇ Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки. *Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, И.В. Долбин* 33
- ◇ Моделирование прочностных характеристик пенопластов. *И.П. Петрюк* 36

- ◇ Добровольная сертификация полиэтиленовых труб по расчётному ресурсу износостойкости на предприятиях Группы ПОЛИПЛАСТИК. *В.В. Коврига, Л.И. Солдатенко, Е.С. Маркова, В.В. Севастьянов, В.Р. Гумен, И.В. Князькина* 38

Сырьё и вспомогательные материалы

- ◇ Экзотермические процессы в смесях полимер – 50 масс.% Al после пластического деформирования под высоким давлением. *В.А. Жорин, М.Р. Киселев, С.И. Сажнев* 41

Переработка

- ◇ Некоторые особенности экологически безопасной «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов. *Ф.Г. Минигулов, В.В. Пресняков, А.К. Шигабутдинов, Д.Х. Сафин, А.В. Пресняков, А.Р. Валитов, А.Ф. Сафин* 45
- ◇ Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минералов. *Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, В.С. Осипчик, А.Д. Гулиев* 48

Применение

- ◇ Исследование комплекса технологических и эксплуатационных свойств сферопластика на основе эпоксидного связующего. *А.В. Коваленко, Я.М. Гуревич, А.И. Лукина, И.И. Соколов* 52
- ◇ Композиционные высоконаполненные полимерные реагенты для буровых растворов, способствующие повышению работоспособности породобразующего инструмента в процессе бурения нефтегазовых скважин. *С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, В.С. Туляганова, К.Т. Тухтаев, Х.Ю. Рахимов, Ж.Н. Негматов, С.Б. Юлчиева, А.Р. Ражабов, Э. Дустмуродов* 55

Экология

- ◇ Проблема использования композиционных материалов на карбамидоформальдегидных олигомерах в жилых помещениях. *Е.М. Разиньков, К.А. Королева* 60

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 07.07.2020 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 60x90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 369/20

e-mail: info@macizdat.ru

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

**Оптимизация химического состава высокомолекулярных
поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации
полимерных дисперсий при суспензионной полимеризации мономеров**
**Optimization of the chemical composition of high molecular weight surfactants
used to stabilize polymer dispersions in suspension polymerization of monomers**

*С.М. ЛЕВАЧЕВ¹, И.А. ГРИЦКОВА², Н.И. ПРОКОПОВ²,
О.А. САЦКЕВИЧ², А.В. АНДРЕЕВА², Е.С. КЛЮЖИН³*
*S.M. LEVACHEV¹, I.A. GRITSKOVA², N.I. PROKOPOV²,
O.A. SATSKEVICH², A.V. ANDREEVA², E.S. KLYUZHNIN³*

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва

³ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина
с опытным заводом», Нижегородская область, г. Дзержинск, Россия

¹ Lomonosov Moscow State University

² MIREA – Russian Technological University (Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

³ V.A. Kargin Polymer Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, Russia
anna_artisyuk@mail.ru

В работе рассмотрены возможные причины протекания эмульсионной полимеризации мономера одновременно с суспензионной полимеризацией, а именно формирование полимерных частиц из высокодисперсной фракции капель мономера в исходной эмульсии и ассоциатов высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВПАВ). Приведены данные по коллоидной растворимости мономера в ассоциатах ПАВ и данные по определению гидродинамических радиусов ассоциатов ВПАВ. Полученные результаты могут быть основой для выбора ПАВ при суспензионной полимеризации, обеспечивающих минимальный вклад высокодисперсной фракции капель мономера в образование полимерно-мономерных частиц.

Ключевые слова: мономеры, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы, суспензионная полимеризация, эмульсионная полимеризация

The possible reasons for the occurrence of emulsion polymerization of a monomer simultaneously with suspension polymerization, namely the formation of polymer particles from a highly dispersed fraction of monomer droplets in the initial emulsion and associates of high molecular weight surfactants, are considered. Data on colloidal solubility of monomer in surfactant associates and data on determination of hydrodynamic radii of high molecular weight surfactant associates are presented. The results obtained can be the basis for the choice of surfactants in suspension polymerization, which ensure the minimum contribution of the highly dispersed fraction of monomer droplets to the formation of polymer-monomer particles.

Keywords: monomers, surfactants, stabilizers, suspension polymerization, emulsion polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-4-7

Введение

Суспензионная полимеризация является распространенным способом проведения полимеризации и сополимеризации различных виниловых и акриловых мономеров для получения красок и различных адгезивов [1–7]. Использование в качестве дисперсионной среды воды, обладающей высокой теплоемкостью, позволяет проводить полимеризацию в условиях эффективного отвода тепла. В результате суспензионной полимеризации образуется полимер в виде бисера с размером частиц 5–1000 мкм, который легко выделяется, фракционируется и очищается от сопутствующих веществ.

Для обеспечения устойчивости образующейся в процессе полимеризации дисперсии, как правило, в реакционную систему добавляют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ) [8–9]. Использование ВПАВ позволяет создать на поверхности частиц межфазный слой, характеризующийся высокими значениями реологических параметров (структурно-механический барьер), исключающий коалесценцию капель мономера на начальной стадии полимеризации и коагуляцию полимерных частиц (образование коагулята) на всех стадиях полимеризации.

Отдельной проблемой в процессе оптимизации условий проведения суспензионной полимеризации является образование высокомолекулярной фракции полимера из-за протекания полимериза-

ции в микрокаплях, имеющих размер менее 5 мкм и содержащихся в исходной эмульсии.

В работе [8] проведена оптимизация химического состава ВПАВ, полученных на основе акриловых мономеров и поливинилового спирта, а также для сравнения изучены свойства высокогидрофильного сополимера-поливинилпирролидона (ПВП) с винилацетатом (ВА) с молекулярной массой 38 кДа.

К ВПАВ, используемым в суспензионной полимеризации, предъявляются следующие требования [10–17]:

1. ВПАВ должен адсорбироваться на поверхности капель мономера, что определяется его способностью снижать поверхностное натяжение на границе раздела вода/воздух и межфазное натяжение на границе мономер/водная фаза;

2. ВПАВ должен образовывать на поверхности капель мономера и образующихся из них полимерных частиц прочный адсорбционный слой, предотвращающий их коалесценцию и коагуляцию.

В работе [18] на примере водорастворимых сополимеров акриловых мономеров, широко используемых для стабилизации полиакриловых суспензий, было показано, что не все водорастворимые ВПАВ обеспечивают устойчивость реакционной системы, и при диспергировании мономера в их присутствии не все исходные эмульсии содержат минимальное количество высокодисперсной

фракции капель мономера. Нужно иметь в виду, что образование высокомолекулярного полимера может происходить и из ассоциатов молекул ВПАВ, содержащих солюбилизованный мономер. Для растворов этих полимеров были определены средние значения гидродинамических радиусов ассоциатов ВПАВ, значения межфазного натяжения на границе с различными метакриловыми мономерами и коллоидная растворимость (солюбилизация) мономеров в растворах ВПАВ.

Экспериментальная часть

В работе использованы ВПАВ: сополимер 2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислоты с метилметакрилатом (АМПСК-ММА) (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск), содержащий 75% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-75 с молекулярным весом 219 кДа; содержащий 50% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-50 с молекулярным весом 210 кДа; 25% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-25 с молекулярным весом 190 кДа; поливиниловый спирт (ПВС) (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск) – гидролизированный поливинилацетат, с остаточным содержанием ацетилированных групп 0% масс.: ПВС-0 с молекулярной массой 60 кДа; 1% масс. – ПВС-1 с молекулярной массой 85 кДа; 12% масс. – ПВС-12 с молекулярной массой 70 кДа; частично гидролизированный полиакрилонитрил – реагент ВПРГ (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск), представляющий собой сополимер акрилонитрила с акриламидом и акрилатом натрия с молекулярной массой 217,5 кДа; поливинилпирролидон (ПВП) (BCR Co, Китай) с молекулярной массой 38 кДа. В качестве метакриловых мономеров были использованы: эфир метиловый акриловой кислоты – ММА (ГОСТ 6-01-2-2599-80) CAS 80-62-6; эфир этиловый метакриловой кислоты – ЭМА (Evonik, Германия) CAS 97-63-2; эфир бутиловый метакриловой кислоты – БМА (Evonik, Германия) CAS 97-88-1, все мономеры предварительно были очищены методом перегонки в вакууме. NaOH марки «Ч», HCl марки «Ч». Вода дистиллированная.

Распределение частиц по размерам определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на лазерном анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания). Межфазное натяжение на границе водный раствор ВПАВ / неполярная фаза измеряли с помощью тензиометра DSA-30 (Krüss, Германия). Погрешность измерения составляла 0,1 мДж·м⁻².

Коллоидную растворимость (солюбилизацию) мономеров в водных растворах ВПАВ определяли рефрактометрическим методом по изменению показателя преломления водной фазы [19]. Для измерения показателя преломления использовали рефрактометр марки ВНА-22. Для определения концентрации неполярного компонента в водном растворе ВПАВ в делительную воронку объемом 50 мл помещали по 15 мл неполярной фазы и раствора ВПАВ заданной концентрации. Затем заполненную делительную воронку закрепляли в держателе 3D встряхивателя проб BS-010151-AAG (Biosan, Латвия), расположенного в термостатируемой камере ($T = 323$ К). Встряхивание проводили 2 часа до момента установления стационарных значений коллоидной растворимости исследуемых неполярных веществ для всех исследованных концентраций ВПАВ. Разрушение эмульсий (коалесценция и седиментация) наблюдали в течение следующих 24 часов в термостатируемой камере. После расслоения фаз отбирали аликвоту водной фазы, в которой определялась концентрация неполярного компонента. Коллоидная растворимость мономеров определялась по разнице содержания неполярной фазы, в присутствии ВПАВ и в его отсутствие.

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения ассоциации макромолекул ВПАВ в водном растворе при концентрациях полимеров 0,01 и 0,2% масс., а затем солюбилизации мономера в ассоциатах ВПАВ. В качестве характеристики процесса ассоциации макромолекул ВПАВ в водных растворах выбрано распределение рассеивающих свет объектов по объему обнаруживаемых частиц. Такая форма нормирования экспериментальных результатов позволяет оценить наиболее вероятный размер частиц.

В таблице 1 приведены значения средних гидродинамических размеров рассеивающих свет частиц (макромолекул и их ассоци-

атов), формирующихся в водных растворах ВПАВ при концентрациях растворов 0,01 и 0,2% масс.

Для всех исследованных систем были обнаружены распределения частиц по размерам, характеризующиеся унимодальной формой, ширина которых зависит от концентрации ВПАВ в водном растворе. В области концентраций порядка 0,01% ВПАВ, вероятно, существуют в форме истинного раствора или в форме агрегатов, отличающихся невысокой степенью ассоциации макромолекул. Напротив, при концентрации 0,2% все исследованные ВПАВ в водном растворе при pH = 4,5 агрегируют.

Таблица 1. Средние гидродинамические размеры макромолекул и ассоциатов ВПАВ в водных растворах, $T = 293$ К, pH = 4,5.

ВПАВ	Размер ассоциатов макромолекул, нм	
	Концентрация ВПАВ, % масс.	
	0,01	0,2
ПВС-1	8±2	20±5
ПВС-12	5±1	32±15
АМПСК-ММА-75	9±5	78±20
АМПСК-ММА-25	15±6	200±50
ВПРГ	6±2	170±45
ПВП	6±1	60±15

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в водных растворах сополимера АМПСК-ММА-25 образуются более крупные ассоциаты (размером 150–300 нм) по сравнению с ассоциатами, обнаруженными в растворе ПВС-1, имеющими средний размер 20 нм. Возрастание содержания ацетатных групп в молекулах ПВС-12 до 12% приводит к росту размера ассоциатов макромолекул в водном растворе. Такое поведение ВПАВ, вероятно, связано с вкладом гидрофобных взаимодействий в конформацию макромолекул в водном растворе при различной концентрации ВПАВ в системе. Так, при низкой концентрации, которая обеспечивает существование молекулярной формы ВПАВ, происходит компактизация полимерного клубка, а при больших концентрациях – усиливаются тенденции к образованию ассоциатов.

Для АМПСК-ММА, представляющего собой сополимер мономеров с большим различием химического строения, наблюдается компактизация молекулярных клубков в области низких концентраций при увеличении содержания более гидрофобного звена. Для ПВС наблюдается обратная зависимость: более крупные ассоциаты образуются макромолекулами с низким содержанием гидрофобных звеньев в полимерной цепи полимера. Такое различие в поведении полимеров ПВС и сополимеров АМПСК-ММА может быть связано с наличием в гидрофильном звене (АМПСК) полифункциональной группы, приводящей к возникновению дополнительных водородных связей между макромолекулами.

Для ВПРГ образование водородных связей является основной причиной формирования ассоциатов макромолекул при концентрации 0,2% масс. Ассоциация макромолекул ПВП в водном растворе может быть объяснена образованием водородных связей между отдельными сегментами полимерных цепей различных макромолекул.

Ассоциация макромолекул ВПАВ в водных растворах может в значительной мере повлиять на их стабилизирующую способность в процессах суспензионной полимеризации. Увеличение размера ассоциатов макромолекул, адсорбированных на поверхности частиц, приводит к росту толщины адсорбционного слоя на поверхности капель эмульсии и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образующихся при гетерофазной полимеризации, повышению его прочности и препятствует их коалесценции.

Таким образом, возможность образования высокогидратированных ассоциатов ВПАВ может в значительной степени усилить лиофилизацию поверхности капель, а затем ПМЧ и дисперсий синтезируемых полимеров, т.е. увеличить их устойчивость.

Одним из факторов, определяющих дисперсность эмульсии неполярного мономера в водном растворе ПАВ, является величина межфазного натяжения. На рис. 1 показано изменение межфазного натяжения на границе различные акриловые мономеры/водный раствор ПАВ, АМПСК-ММА-25.

Представленные результаты демонстрируют ограниченную поверхностную активность АМПСК-ММА-25. Снижение межфаз-

ного натяжения происходит на 3–4 мДж/м², причем, чем более полярный мономер, характеризующийся меньшим значением межфазного натяжения, тем меньше величина его максимального снижения. Минимальные значения межфазного натяжения достигаются при концентрации ВПАВ, равной 0,6% масс. в водном растворе.

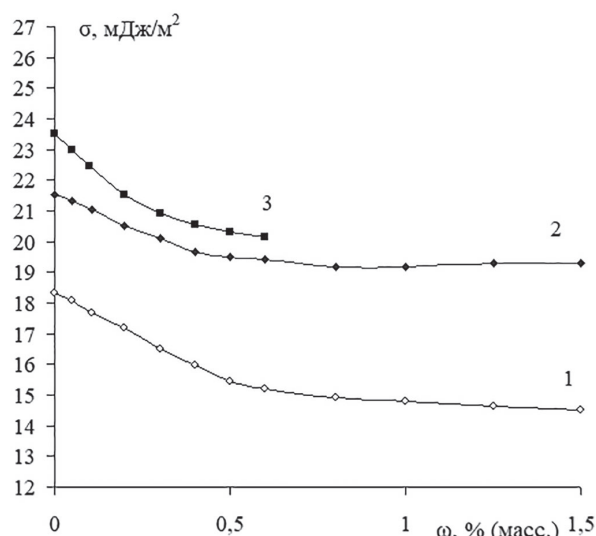


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора АМПСК-ММА-25 и акриловых мономеров: 1 – ММА; 2 – ЭМА; 3 – БМА. $T = 293$ К, $pH = 7,5$.

На рис. 2 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС и бутилметакрилат для образцов ПВС, характеризующихся различной степенью гидролиза сложноэфирных (ацетатных) групп.

Увеличение числа винилацетатных групп приводит к снижению межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат на большую величину, чем это наблюдается для ПВС, характеризующихся 100%-ной степенью гидролиза сложноэфирных групп. Наличие винилацетатных групп обеспечивает увеличение гидрофобности макромолекулярной цепи, что при общей гидрофильности макромолекул приводит к повышению поверхностной активности молекулы ПАВ. При 0% и 1%-ном содержании винилацетатных групп макромолекулы ПВС имеют максимальную гидрофильность, сопровождаемую минимальной поверхностной активностью на границе раздела фаз водный раствор – бутилметакрилат.

На рис. 3 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат для различных образцов полимера, характеризующихся различным содержанием MMA групп.

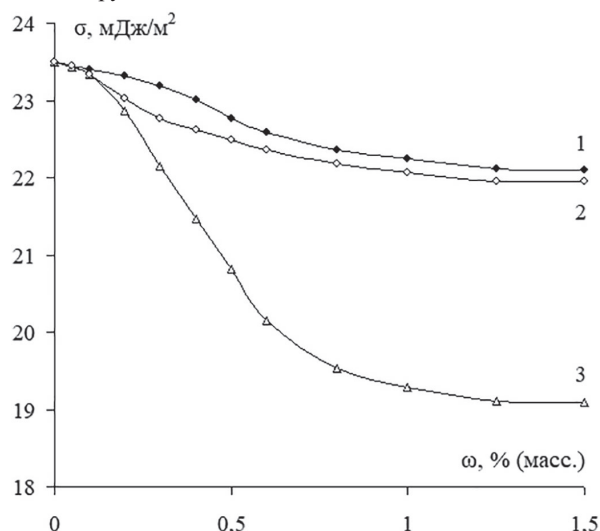


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0% (ПВС-0); 2 – 1% (ПВС-1); 3 – 12% (ПВС-12). $T = 293$ К, $pH = 4,5$.

Проведенный анализ изменения межфазного натяжения в присутствии исследованных высокомолекулярных ПАВ показал, что

наибольшей поверхностной активностью обладает образец АМПСК-ММА-75. Минимальной способностью к снижению межфазного натяжения обладает образец АМПСК-ММА-25.

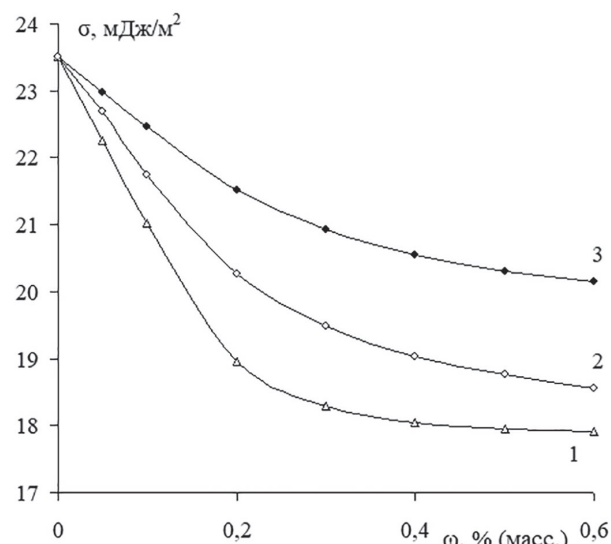


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора АМПСК-ММА и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием MMA групп: 1 – 75% (АМПСК-ММА-75); 2 – 50% (АМПСК-ММА-50); 3 – 25% (АМПСК-ММА-25). $T = 293$ К, $H = 7,5$.

Увеличение содержания мономерных звеньев MMA, характеризующихся преобладанием гидрофобных свойств, приводит к достижению более низких значений межфазного натяжения. Повышение содержания гидрофобных звеньев в макромолекулах изученных сополимеров приводит к увеличению их поверхностной активности и возможности достижения более низких значений межфазного натяжения на границах водный раствор ПАВ/акриловый мономер.

На рис. 4 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ВПАВ/бутилметакрилат для двух гидрофильных полимеров, ВПРГ и ПВП. Гидрофильный полимер ВПРГ обеспечивает снижение межфазного натяжения всего на 1,5 мДж/м², а ПВП – 1,0 мДж/м², т.е. рассматриваемые ВПАВ обеспечивают невысокое снижение межфазного натяжения благодаря исходной гидрофильности. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [20–25].

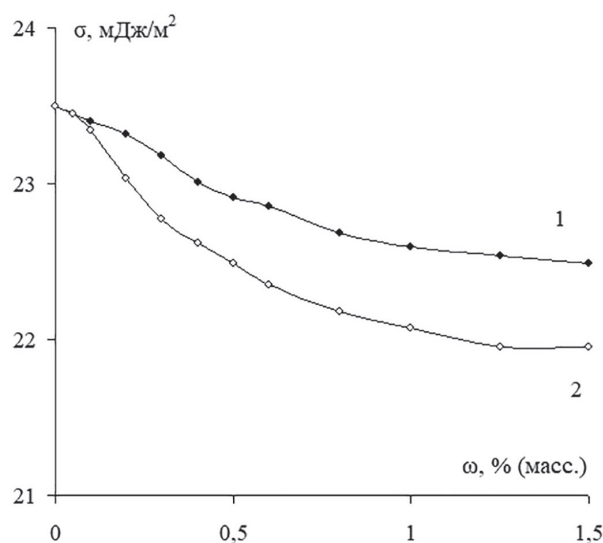


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВП (1), ВПРГ (2) и бутилметакрилата. $T = 293$ К, $pH = 7,5$.

Снижение межфазного натяжения, как известно, приводит к лиофилизации поверхности раздела фаз мономер/вода, что повышает устойчивость образующихся дисперсий. Этот же фактор может приводить к возрастанию вероятности протекания гетерофазной полимеризации по эмульсионному механизму, что в исследуемых системах является негативным фактором. Другой причиной появ-

ления высокодисперсной фракции в синтезируемой полимерной суспензии является возможность полимеризации мономера, солюбилизованного в гидрофобных областях макромолекул ВПАВ и их ассоциатов.

На рис. 5 представлены результаты определения коллоидной (с учетом молекулярной растворимости) растворимости (солюбилизации) акриловых мономеров в водных растворах АМПСК-ММА-25. Величины молекулярной (истинной) растворимости (% масс.) алкилметакрилатов при 323 К и pH = 7,5 были определены в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с характеристиками исследованных веществ (CAS) и составляют: MMA – 1,7%; ЭМА – 0,6%; БМА – 0,07%.

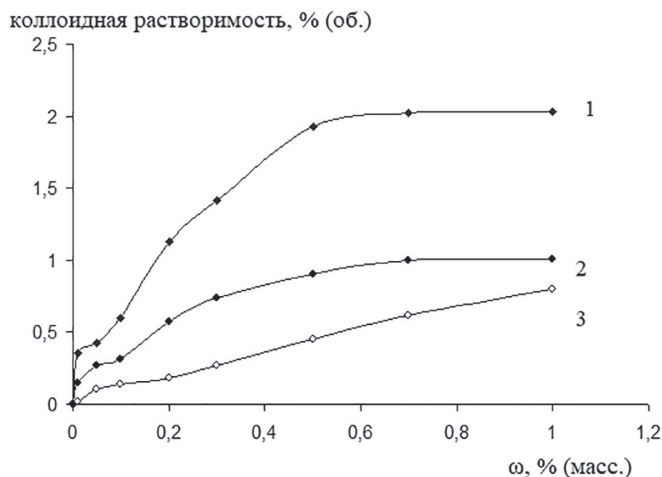


Рис. 5. Коллоидная растворимость алкилметакрилатов в водных растворах АМПСК-ММА-25: 1 – MMA; 2 – ЭМА; 3 – БМА. $T = 323$ К, pH = 7,5.

Видно, что с увеличением длины спиртового остатка алкилметакрилата его коллоидная растворимость в макроклабках полимерного ВПАВ снижается. Данная зависимость должна приводить к снижению содержания высокодисперсной фракции частиц в синтезируемой полимерной дисперсии при использовании АМПСК-ММА в качестве стабилизатора.

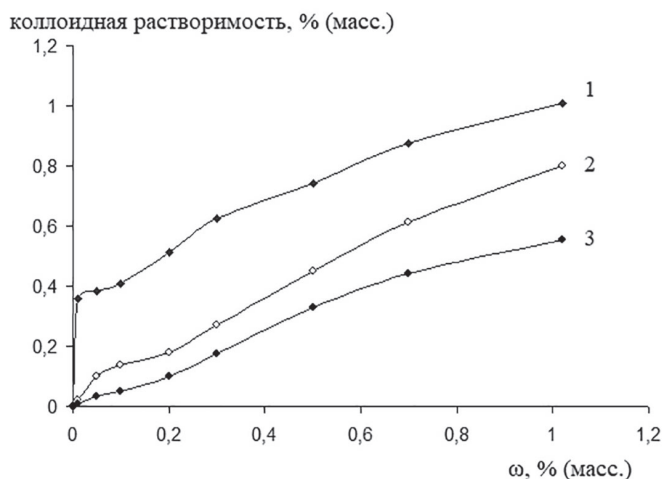


Рис. 6. Зависимость коллоидной растворимости БМА от концентрации сополимера АМПСК-ММА с различным содержанием звеньев MMA: 1 – 75% (АМПСК-ММА-75); 2 – 50% (АМПСК-ММА-50); 3 – 25% (АМПСК-ММА-25). $T = 323$ К, pH = 7,5.

С увеличением количества звеньев MMA в сополимере АМПСК-ММА наблюдается увеличение коллоидной растворимости БМА в их водных растворах. Это дает основание ожидать роста содержания эмульсионного полимера при увеличении количества гидрофобных групп в сополимере АМПСК-ММА, используемом в качестве стабилизатора при гетерофазной полимеризации БМА.

Ранее обнаруженная закономерность возрастания коллоидной растворимости БМА с ростом содержания гидрофобных звеньев в ПВС подтверждается данными, приведенными на рис. 7. На рис. 7 представлены концентрационные зависимости коллоидной растворимости БМА в водных растворах ПВС для образцов ПВС, характеризующихся различным содержанием ацетатных групп.

Обращает на себя внимание тот факт, что введение всего 1% сложноэфирных звеньев в макромолекулу ПВС приводит к значительному увеличению коллоидной растворимости БМА в водном растворе полимера. Дальнейшее повышение содержания ацетилированных групп в полимере хотя и приводит к повышению коллоидной растворимости БМА, но не в ожидаемой степени. Таким образом, увеличение содержания гидрофобных звеньев в полимерной цепи ВПАВ не пропорционально росту коллоидной растворимости мономера как в случае ПВС, так и АМПСК-ММА.

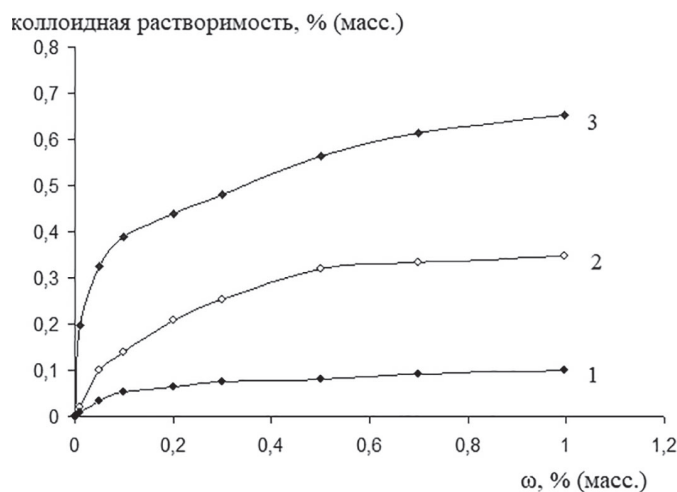


Рис. 7. Влияние степени ацетилирования ПВС на коллоидную растворимость БМА в его водном растворе. Содержание винилацетатных групп: 1 – 0% (ПВС-0); 2 – 1% (ПВС-1); 3 – 12% (ПВС-12). $T = 323$ К, pH = 4,5.

Заключение

Проведенный комплекс исследований позволяет сделать вывод о том, что все изученные ВПАВ в водных растворах находятся преимущественно в агрегированном состоянии. Такое поведение макромолекул определяет возможность формирования прочного адсорбционного слоя на границе водный раствор ВПАВ/мономер. Таким образом, межфазный адсорбционный слой на границе водный раствор ВПАВ/мономер будет формироваться как из индивидуальных макромолекул ПАВ, так и из их ассоциатов. Следует отметить, что образующийся межфазный слой будет характеризоваться значительными флуктуациями его толщины, приводящими к шероховатости поверхности раздела фаз. Образование такого межфазного слоя обеспечивает дополнительный вклад в стерическую стабилизацию ПМЧ при сближении частиц и повышает их устойчивость.

Однако наличие ассоциатов макромолекул ВПАВ в водной фазе может являться одной из причин протекания полимеризации по эмульсионному механизму. Это связано с возрастанием вероятности солюбилизации акриловых мономеров в объеме ассоциатов и реализации в них полимеризации по эмульсионному механизму. Наряду с этим также возможно протекание эмульсионной полимеризации в высокодисперсной фракции эмульсии. В этом случае определяющую роль играет величина минимального межфазного натяжения. Все исследованные ВПАВ характеризуются снижением минимального значения межфазного натяжения при увеличении содержания звеньев гидрофобных сомономеров.

Таким образом, наиболее перспективными ВПАВ для использования в качестве стабилизаторов суспензионной полимеризации акриловых мономеров являются ПВС с нулевым содержанием ацетилированных звеньев, ВПРГ и ПВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № АААА-А16-116030250108-3).

Литература

1. Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2006.
2. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. с. 242.
3. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: пер. с англ. М: Мир. 1991. 484с.

4. Притыкин Л.М. Полимерные клеи в современной технике. Новосибирск. 1978.
5. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 352 с.
6. Ключин Е.С. Метод суспензионной полимеризации алкилметакрилатов с карбоксилсодержащим мономером: пат. 2467021 Российская Федерация / Ключин Е.С., Холодова А.А., Куликова Г.Л., Семенова Л.В. опубл. 20.11.2012.
7. Ключин Е.С. Способ получения водной дисперсии акрилового сополимера для клеев, чувствительных к давлению: пат. 2315062 Российская Федерация / Ключин Е.С., Ермилова О.И., Колесова В.В., Тюлькина И.С., Мильченко Е.Н., Шалимова Р.Х., Еремин Е.Н., Князев Е.Ф., Гузев В.В. опубл. 20.01.2008.
8. Холмберг К., Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2015. – 531 с.
9. Raffa P., Wever D.A., Picchioni F., Broekhuis A.A. Polymeric surfactants: synthesis, properties and links to applications // *Chem. Rev.* 2015, 115, 8504–8563.
10. Юрженко А.И. Изучение коллоидно-химических факторов гранульной полимеризации винильных мономеров, И.А. Андор // *Коллоидный журнал.* – 1970. – т. 32. – с. 130–135.
11. Андор И.А. Изучение коллоидно-химических факторов гранульной полимеризации винильных мономеров, А.И. Юрженко // *Коллоидный журнал.* – 1971. – т. 33. – с. 492–495.
12. Курыжова Л.В. Влияние дисперсионной среды на суспензионную сополимеризацию метакриловой кислоты, Куликова А.Е., Киселева Р.Л. // *Пластические массы.* – 1985. – №6. – с. 10–12.
13. Guo, J.S. Kinetics and Mechanism of Styrene Microemulsion Polymerization / Guo, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff, M.S. El Aasser // in *Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications*, E.S. Daniels, E.D. Sudol and M.S. El Aasser, Editors, ACS Symposium Series. – 1992. – N492, – Chapter 7. – P. 99–113.
14. Холодова А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава / Холодова А.А., Белодед Л.Н., Ключин Е.С. // *Пластические массы.* – 2009. – №11. – С. 38–40.
15. Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора различной молекулярной массы / Ключин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // *Пластические массы.* – 2012. – № 4. – С. 20–23.
16. Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии (со)полимера 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты различного состава/Ключин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // *Пластические массы.* – 2012. – №5. – С. 33–36.
17. Кондрашов Э.К. Водоразбавляемая композиция для лакокрасочного покрытия: пат. 2338766 Российская Федерация / Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Науменко Т.И., Ключин Е.С., Холодова А.А. опубл. 20.11.2008.
18. Грицкова И.А., Сацкевич О.А., Ключин Е.С., Львовский А.И., Андреева А.В., Муха Н.С., Хаддаж М., Левачев С.М. Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ // *Тонкие химические технологии.* 2019. Т. 14. №2. С. 51–59.
19. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы анализа в химии. Л.: Химия, 1974. – 792 с.
20. Relationship between the interfacial tension and inhibition performance of hydrate inhibitors Hui-Bo Qin, Chang-Yu Sun, Zhen-Feng Sun, Bei Liu, Guang-Jin Chen *Chemical Engineering Science* 148 (2016) 182–189.
21. Effects of sodium halide on the interaction between polyvinylpyrrolidone and sodium oleate: Surface tension and oscillating barrier studies Xia Xin, Guiying Xu, Dan Wu, Houjian Gong, Hongxing Zhang, Yajing Wang *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 322 (2008) 54–60.
22. The interaction between polymer and AOT or NaDEHP in aqueous solution: mesoscopic simulation study and surface tension measurement Shiling Yuana, Guiying Xua, Yuxia Luana, Chengbu Liub *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 256 (2005) 43–50.
23. Айдарова С.Б., Алимбекова Г.К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Миллер Р. Поверхностное натяжение водных растворов поливинилового спирта и его бинарных смесей с тритоном Х-100 // *Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. Серия химия и технология*, №2, 2012, с. 123–128.
24. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта и свойства сформированных пенокриогелей // *Коллоидный журнал*, 2014, том 76, №4, с. 495–499.
25. Park J.Y. Influence of glyoxal on preparation of poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) blend film / J.Y. Park et al. // *Journal of nanoscience and nanotechnology.* – 2015. – T.15. – №. 8. – С. 5955–5958.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость

Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: thermal stability and ageing

A.B. САМОЯДОВ¹, В.Б. ИВАНОВ², Е.В. КАЛУГИНА³

A.V. SAMORYADOV¹, V.B. IVANOV², E.V. KALUGINA³

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, г. Москва, Россия

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, Россия

¹ Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences

³ POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследована устойчивость стеклонаполненных полифениленсульфидов к термическому и климатическому старению.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термическая устойчивость, старение

Thermal stability and ageing of glass-filled polyphenylenesulfide were investigated.

Keywords: glass-filled polyphenylenesulfide, thermal stability, ageing

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11

В ранее опубликованных работах были приведены результаты исследований прочностных, термических и технологических характеристик стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП [1–2], приведены результаты оценки их влаго-, водо- и светостойкости [1, 3–4]. В данной статье представлены результаты исследований устойчивости указанных стеклонаполненных полифениленсульфидов (ПФС) к длительному воздействию температуры и климатическому старению.

Установленная по данным термогравиметрического анализа высокая термостойкость материалов марки ТЕРМОРАН [1] является важной характеристикой материалов, но не дает полного представления о возможностях их практического применения в теплонагруженных изделиях. Поэтому представлялось целесообразным исследовать зависимость основных физико-механических и электрофизических характеристик от длительного воздействия температуры и климатических факторов, близких к реальным условиям эксплуатации.

Испытания показателей свойств исследуемых материалов и их стойкости к указанным воздействующим факторам проводили на стандартных образцах, изготовленных методом литья под давлением, по стандартизованным методикам для испытаний пластмасс и изделий из них.

Стойкость к воздействию изменения температуры

Применительно к условиям эксплуатации более информативным показателем стойкости материала является не его термостойкость, а стойкость к воздействию изменения температуры или термоцикlostойкость, которая воспроизводит эксплуатационные,

сезонные и суточные перепады температур. Исходя из того, что изделия и техника различных отраслей промышленности могут эксплуатироваться в любом из климатических районов, описанных в ГОСТ 15150, с учетом дополнительных увеличений температуры изделий за счет нагрева солнечными лучами, нами был принят для испытаний диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 70 и плюс 90°C. Испытания стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 на стойкость к воздействию изменения температуры проводили по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 205-1) путем последовательной выдержки в камерах тепла и холода при температурах минус 70°C и плюс 90°C по 4 часа при каждой температуре. Общее количество циклов составило 25.

Как видно из данных таблицы 1, физико-механические и электрофизические свойства материала после испытаний практически не изменились и удовлетворяют требованиям ТУ.

Применительно к условиям эксплуатации изделий авиакосмической и другой специальной техники был выбран температурный диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 150 и плюс 150°C. При испытаниях выдержка при каждой температуре в цикле составляла не менее 10 минут, а общее количество циклов – 100.

Как видно из данных таблицы 2, показатели и характеристики стеклонаполненного ПФС остались практически на исходном уровне и соответствуют требованиям ТУ.

Стойкость к длительному термическому воздействию

Длительная изотермическая выдержка образцов стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при 150°C в течение

Таблица 1. Стойкость стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –70 до +90°C.

Наименование показателя, единица измерения	Метод определения	Норма по ТУ	Значение показателя	
			до испытаний	после испытаний
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	≥ 175,0	192,0	183,0
Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	-	15969	15686
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	≥ 260,0	285,4	287,1
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	ГОСТ 4647	≥ 50	55,8	54,6
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	≥ 10 ¹⁵	6·10 ¹⁶	6·10 ¹⁶
Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	≥ 25	34	34

2000 часов на воздухе не привела к изменению физико-механических и электрофизических характеристик, что свидетельствует о его высокой термической устойчивости.

Таблица 2. Стойкость стеклонеполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –150 до +150°С.

Наименование показателя, единица измерения	Метод определения	Норма по ТУ	Значение показателя	
			до испытаний	после испытаний
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	$\geq 175,0$	189,5	190,8
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	$\geq 260,0$	286,2	293,2
Прочность при сжатии, МПа	ГОСТ 4651	–	183,9	178,0

С повышением температуры изотермического старения материала до 220–260°С наблюдаются изменения в уровне его свойств: имеет место повышение модуля упругости при растяжении и изгибе (жесткости), а снижение прочности при разрыве и изгибе при 220 и 240°С не превышает 25% (таблицы 3 и 4). Старение при температуре 260°С приводит к дальнейшему, но не критичному (не превышающему 50%), изменению уровня характеристик материала (таблица 5).

Примечательно, что как падение основных физико-механических характеристик, так и повышение жесткости материала стремятся к некоторому равновесному (предельному) значению, не зависящему ни от температуры, ни от продолжительности испытаний, что свидетельствует о преимущественном протекании в ма-

териале процессов физического старения, вызванных изменением кристаллической составляющей ПФС в условиях изотермической выдержки [5]. В пользу этого косвенно свидетельствует сохранение значений показателей электрофизических параметров практически на исходном уровне (таблицы 3–5).

Стойкость к климатическому старению

Одной из важнейших характеристик полимерных материалов, которая определяет возможность их широкого применения в изделиях техники, является срок их службы, поскольку пластмассы подвержены старению, которым принято называть необратимое изменение их полезных свойств в результате совокупности химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации [6–7].

Установление срока сохраняемости свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении по всей территории РФ проводили по методике ускоренных климатических испытаний (УКИ), разработанной в соответствии с ГОСТ 9.707. Критерий сохраняемости – изменение физико-механических и электрофизических свойств материала не более, чем на 25%.

Факторами климатического старения в соответствии с определяемыми выше условиями хранения и эксплуатации являются температура (как положительная, так и отрицательная), ее суточные и сезонные колебания, а также влажность воздуха. Абсолютная гидрофобность исследуемого материала [1] позволяет не учитывать фактор влажности при разработке режимов УКИ.

В соответствии с ГОСТ 9.707, минимальная положительная температура испытания должна быть равна или выше абсолютного максимума температуры хранения материала, а максимальная должна быть равна или меньше температуры, при которой начинаются

Таблица 3. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 220°С.

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 220°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	198	193	184	156
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17100	17050	17210	17200
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	290	286	265	239
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	14230	14120	14250	14390
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ²	54	46	45	38	31
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0024	0,0032	0,0023	0,0028
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,0	4,1	4,1	4,1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$4 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$6 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$

Таблица 4. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 240°С.

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 240°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	189	183	178	179
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17265	17390	17380	17420
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	281	268	254	228
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	13790	13800	14850	14670
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ²	54	49	46	36	28
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0026	0,0023	0,0027	0,0030
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,1	4,0	4,0	4,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$4 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{15}$

Таблица 5. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 260°С.

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 260°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	179	166	157	138
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17580	17745	17850	17755
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	263	262	245	221
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	13850	14320	14640	14830
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ²	54	43	38	34	27
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0026	0,0022	0,0027	0,0029
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,2	4,1	4,0	4,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$4 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$

фазовые, структурные или химические превращения материала. Практически значимыми фазовыми превращениями ПФС являются плавление и переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура плавления полифениленсульфида (ПФС) составляет 280–290°C, а температурная область стеклования – от 90 до 110°C. По ГОСТ 16350, предельная положительная температура воздуха на территории Российской Федерации не превышает +45°C, а отрицательные температуры могут достигать –60°C.

Оптимальными являются такие высокие положительные температуры, которые обеспечивают проведение испытаний за минимальное время, но эти температуры не должны слишком сильно отличаться от температур, характерных для условий хранения и эксплуатации, для обеспечения более точного прогнозирования изменения свойств материала при старении в естественных условиях. Исходя из изложенного, для проведения УКИ максимальная положительная температура принята 90°C, а отрицательная – минус 60°C.

Исходя из данных изотермических испытаний (таблицы 3–5), рассчитанная энергия активации начальных стадий процессов изменения ударной вязкости по Шарпи (показателя, для которого имеют место наиболее значительные изменения) составляет 41 кДж/моль.

Основные изменения ударной вязкости при высоких температурах (240–260°C) практически полностью происходят за 48–120 ч. Через 120 ч завершаются и основные изменения прочности при растяжении и изгибающего напряжения (таблицы 3–5). Средняя (эквивалентная) температура (ГОСТ 9.707), рассчитанная для неотапливаемого помещения, составляет около 20°C (293 К).

При температуре ускоренных испытаний 90°C такие же изменения должны наблюдаться через 6370 ч, то есть через 8,8 месяцев. Время испытаний для имитации 25 лет эксплуатации и хранения составит 7950 ч (11 месяцев). В этом случае время воздействия температуры 90°C в течение 1 цикла УКИ, соответствующего 1 году в естественных условиях, должно составлять 318 ч (13 суток).

Для имитации воздействия отрицательных температур и перепадов температур проводят периодические воздействия отрицательных (–60°C в течение 3 часов) и положительных (+60°C в течение 2 часов) температур (ГОСТ 9.707, метод 2). Цикл испытаний, соответствующий 1 году в естественных условиях, должен включать трехкратное повторение воздействия отрицательных и положительных температур.

Сущность методики заключается в проведении УКИ циклами (метод 2 по ГОСТ 9.707), последовательно имитирующими воз-

действие повышенной температуры (+90°C), а также перепадов температур и воздействия пониженных температур (–60°C). Каждый цикл соответствует 1 году хранения и включает выдержку при температуре +90°C в течение 318 ч и последующее трехкратное нагружение циклами с выдержкой при –60°C в течение 3 ч и при +60°C в течение 2 ч.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала и показатели электрофизических свойств практически не изменились. Снижение более чем на 10% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи, причем лишь через 20 циклов испытания (на 11,5%). Однако эти изменения существенно меньше установленного в ТУ критерия (25%) даже при более длительных испытаниях (12,5% через 30 циклов). Аналогичные изменения при эквивалентной температуре 18°C должны произойти через $2,7 \cdot 10^6$ ч, что составляет ~30 лет, причем с учетом кинетики и масштабов изменения ударной вязкости и других характеристик материала эта оценка является нижней границей. Показатели электрофизических свойств не изменились.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала практически не изменились, а снижение на уровне (13±0,5)% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи.

Таким образом, срок сохраняемости стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении на территории РФ составляет не менее 30 лет.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного на приборе TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 (скорость подъема температуры 10°C/мин, на воздухе), изменений в характере и количественных показателях процесса деструкции образцов материала в процессе УКИ не наблюдалось, что свидетельствует о хорошей термостабилизации исследуемого материала.

Как видно из данных таблицы 6, в процессе УКИ в материале протекают процессы, приводящие к изменениям степени кристалличности, рассчитанной по энтальпии плавления ПФС (в качестве

Таблица 6. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в процессе ускоренных климатических испытаний.

Наименование показателя свойств материала	Метод испытаний	Единица измер.	Значение показателя свойств материала в процессе ускоренного хранения, годы									
			0	1	2	3	5	10	15	20	25	30
Физико-механические свойства												
Прочность при разрыве	ГОСТ 11262	МПа	194,0	201,1	201,4	202,2	205,0	200,7	198,4	197,3	195,0	195,6
Модуль упругости при растяжении	ГОСТ 9550	МПа	16540	16860	16840	16800	16670	16580	16220	16190	16370	16140
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке	ГОСТ 4648	МПа	292,2	298,6	298,4	302,3	299,8	294,4	290,7	288,0	291,1	290,5
Модуль упругости при изгибе	ГОСТ 4648	МПа	13640	14770	14870	14850	14910	14930	14860	14400	14320	14360
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза	ГОСТ 4647	кДж/м ²	54,1	51,0	50,7	51,2	52,4	51,5	51,5	47,9	46,8	47,3
Электрофизические свойства												
Электрическая прочность	ГОСТ 6433.3	кВ/мм	32	31	32	34	34	34	33	32	32	–
Удельное поверхностное электрическое сопротивление	ГОСТ 6433.2	Ом	6·10 ¹⁶	4·10 ¹⁵	6·10 ¹⁵	1·10 ¹⁶	8·10 ¹⁵	3·10 ¹⁵	4·10 ¹⁵	2·10 ¹⁵	1·10 ¹⁵	–
Удельное объемное электрическое сопротивление	ГОСТ 6433.2	Ом·см	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	2·10 ¹⁶	2·10 ¹⁶	–
Диэлектрическая проницаемость	ГОСТ 22372		4,10	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,03	–
Степень кристалличности ПФС	–	%	47	47	53	51	56	47	50	49	–	43

эталонного использовали значение энтальпии плавления кристаллического ПФС, равное 112 Дж/г [8]): ДСК-термограммы плавления образцов материала снимали на приборе DSC 6000 фирмы Perkin Elmer по методикам, описанным в ГОСТ 55134 (ISO 11357-1:2009) и ГОСТ Р 55135 (ISO 11357-2:1999).

В целом, характер изменения показателя свойств материала в процессе УКИ (таблица 6), на наш взгляд, является закономерным для стеклонаполненных материалов на основе кристаллизующихся термопластов и обусловлен протеканием в материале процессов докристаллизации полимера и накоплением повреждений на границе раздела полимер-стекловолокно, приводящих к повышению дефектности (пористости) стеклонаполненного материала [9]. На начальном этапе старения превалирующим фактором снижения показателя ударной вязкости является дополнительная кристаллизация и повышение степени кристалличности ПФС. При больших временах старения (более 15 лет) при продолжающихся структурных перестройках в ПФС доминирующим становится процесс накопления повреждений в материале вследствие сезонных и суточных перепадов температур, что и обуславливает снижение показателя ударной вязкости и остальных свойств материала.

Приведенные результаты исследований вместе с ранее опубликованными данными [1–5] дают достаточно полное представление о прочностных, технологических и эксплуатационных характеристиках материалов марки ТЕРМОРАН и их стойкости к термическим, климатическим и другим воздействующим факторам, что позволяет использовать данные материалы в производстве широкой номенклатуры деталей изделий в различных отраслях техники, требующих современных высокотехнологичных материалов, работоспособных в широком диапазоне температур и экстремальных условиях эксплуатации.

Литература

1. 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.
2. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 42–45.
3. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V., Samoryadov A.V. Reversible and Irreversible Color Change during Photo and Thermal Degradation of PolyphenyleneSulfide Composite // Polymers. – 2019. – V. 11. – № 10. P. 1579–1584.
4. Иванов В.Б., Солина Е.В., Саморядов А.В. Влияние условий облучения на фотодеструкцию ударопрочного композита на основе полифениленсульфида // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019 – №11. – С. 32–37. DOI: 10.31044 / 1994-6260-2019-0-11-32-37.
5. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полифениленсульфидов // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской научной конференции. г. Звенигород, 10–14 декабря 2018 г. – М.: МЦАИ РАН, 2018. – С. 227–235.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
7. Карпунин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1523–1553.
8. 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.
9. Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Основные закономерности старения стеклонаполненных полиамидов // Российский химический журнал. – 2016. – Т.60. – № 4. – С. 64–79.

Получение и исследование свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена высокого давления с металлсодержащими нанонаполнителями

Obtaining and study of properties of composites based on polypropylene and low density polyethylene with metal-containing nano-fillers

Н.И. КУРБАНОВА, Т.М. ГУЛИЕВА, Н.Я. ИЩЕНКО

N.I. KURBANOVA, T.M. GULIEVA, N.YA. ISHENKO

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait
kurbanova.nushaba@mail.ru

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов цинка, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим методом, на особенности структуры и свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенфазового (РФА) анализов.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, полиэтилен высокого давления, металлсодержащие нанонаполнители, наночастицы оксидов цинка, термические свойства, ДТА и РФА анализы

The effect of nanofillers additives containing zinc oxide nanoparticles stabilized by a polymer matrix of maleinized low density polyethylene obtained by the mechanochemical method on the structure and properties of metal-containing nanocomposites based on isotactic polypropylene and low density polyethylene using differential thermal (DTA) and X-ray phase (XPA) analyzes.

Keywords: isotactic polypropylene; low density polyethylene; metal-containing nanofillers; zinc oxide nanoparticles; thermal properties; DTA and XRF analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-12-14

Введение

Известно, что для направленного улучшения свойств полипропилена (ПП) широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций [1].

Известно, что изотактический полипропилен (ПП) и полиэтилен высокого давления (ПЭ) – несмешивающиеся полиолефины. Для улучшения их совместимости необходимо наличие в их составе функциональных групп или введение в состав композиции нанонаполнителей, являющихся межфазной добавкой, способствующих улучшению как совместимости компонентов, так и эксплуатационных свойств полученных материалов [1–4].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры. [5, 6]

Развитию исследований о наноразмерных и кластерных металлсодержащих частицах в матрицах полимеров во многом способствовало создание металлополимерных композиционных материалов, обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение и др. [7–9].

Известно, что использование наночастиц металлов d-валентности (медь, цинк, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред. [10, 11]

Цель настоящей работы заключалась в получении и исследовании структуры и свойств композитов на основе ПП и ПЭ с металлсодержащими нанонаполнителями (НН), стабилизированных полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический ПП «Каплен» (Россия) марки 01 030 с молекулярной массой $\sim 2\text{--}3 \times 10^5$, индексом полидис-

персности 4,5, ПТР 2,3–3,6 г/10 мин.; ПЭ высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), $\rho = 0,917\text{--}0,921$, ПТР 1,5–2,5 г/10 мин.

В качестве НН использовали наночастицы (НЧ) оксида цинка (ZnO), стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления фирмы «Олента» (Россия), полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 масс.%, размер $26 \pm 1,0$ нм, степень кристалличности 35–45% [12, 13]. Соотношение компонентов композиции (масс.%): ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0,3; 0,5; 1,0).

Нанокомпозитные полимерные материалы получены путем смешения ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 160–165°C в течение 15 минут. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 минут.

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250.

Предел текучести расплава (ПТР) определен на капиллярном реометре марки CEASTMF50 фирмы INSTRON, при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композиций проведен на приборе D2 Phaser фирмы Bruker.

Термостабильность исследуемых образцов нанокомпозитов изучали на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM. Испытания проводены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 5 град·мин⁻¹ от 20 до 500°C, навеске 100 мг, чувствительности каналов ДТА – 250 мкВ, ТГ – 100, ДТГ – 1 мВ.

Результаты и их обсуждение

Получены нанокомпозитные полимерные материалы на основе ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем. Соотношение исходных компонентов (масс.%): ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0,3; 0,5; 1,0).

Исследованы физико-механические, реологические, теплофизические и термические свойства полученных нанокомпозитов.

В таблице 1 представлены физико-механические и реологические показатели полученных композиционных материалов.

Таблица 1. Физико-механические и реологические показатели полученных нанокомпозитов.

Состав композиции (масс.%) ПП/ПЭ/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
50/50/0	13,15	20	160	9,5
50/50/0,3	14,57	24	160	16,8
50/50/0,5	13,96	24	160	20,5
50/50/1,0	13,53	22	160	40,4

Как видно из данных табл.1, введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НН приводит к увеличению показателя прочности от 13,15 до 14,57 МПа. Увеличение концентрации НН более 0,5 масс.% ведет к снижению прочности композита (13,53 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НН приводит к увеличению величины деформации при разрыве композита в 1,2 раза, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом, связанным с наличием цинксодержащих наночастиц в матрице МПЭ, содержащем малеиновые группы, взаимное влияние которых способствует увеличению как величины деформации, так и показателя прочности.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП/ПЭ нанонаполнителя практически не влияет на показатель теплостойкости.

В то же время, увеличение содержания нанонаполнителя (0,5–1,0 масс.%) способствует увеличению показателя текучести

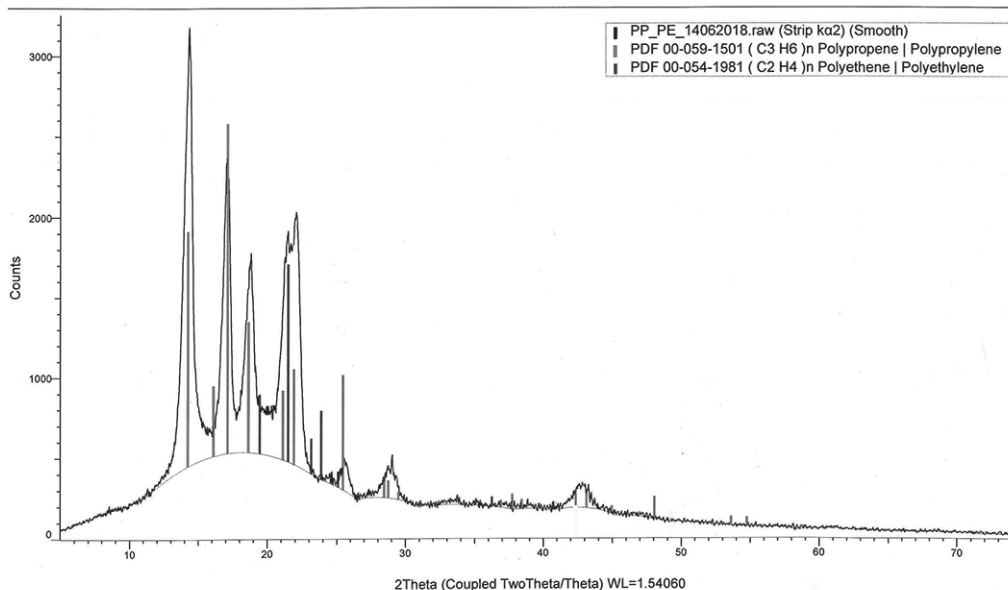
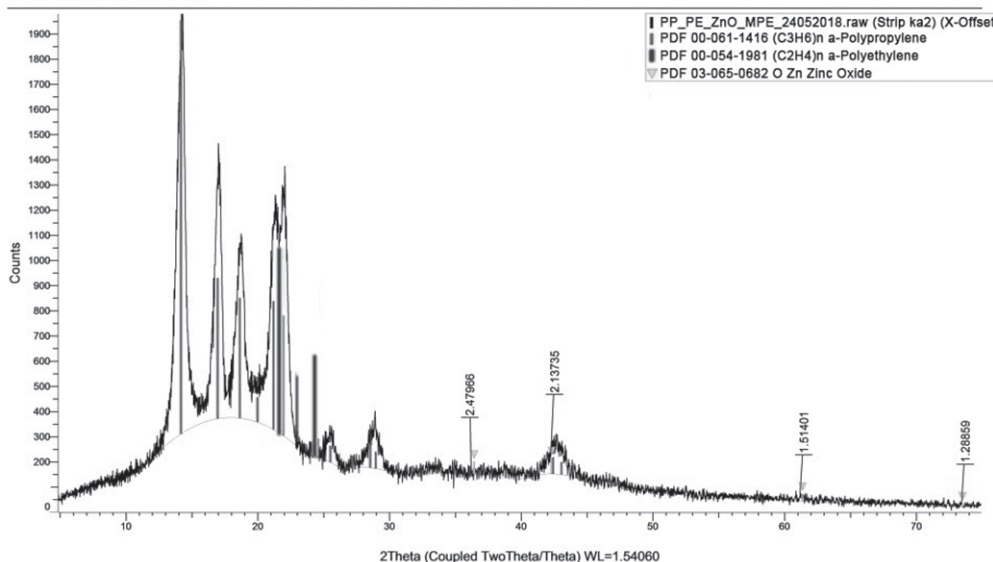
расплава (ПТР) до 20,5 (0,5 масс.%) и 40,4 (1,0 масс.%) г/10 мин, что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением и экструзией.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы РФА исходного ПП/ПЭ и ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПП/ПЭ (рис. 1) и рефлексы, характерные для цинксодержащих наночастиц: d_{hkl} 2,47966; 2,13735; 1,51401; 1,28859 Å (рис. 2), что соответствует по карте ASTM ряду d_{hkl} оксида цинка. [d-Spacings (20) – 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) – Cu K α 1,54056 Å. Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01/19/2011].

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПЭ, содержащих НН с НЧ оксида цинка, оценивалась по величине потери массы, энергии активации (E_a) распада термоокислительной деградации, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой TG по методике [14], по температуре 10%-го (T_{10}), 20%-го (T_{20}) и 50%-го (T_{50}) распада исследуемых образцов, а также по времени их полураспада – $\tau_{1/2}$. Полученные в результате дериватографических исследований данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термические свойства исследуемых образцов нанокомпозитов.

Состав композиции (масс.%) ПП/ПЭ/НН	T_{10} , °	T_{20} , °	T_{50} , °	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж/моль
50/50/0	200	275	325	55,6	191,4
50/50/0,3	280	320	355	65	212,8
50/50/0,5	300	335	380	70	229,5
50/50/1,0	270	310	350	63	210,7

Commander Sample ID**Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПП/ПЭ.****Commander Sample ID****Рис. 2. Дифрактограмма ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем.**

Показано, что введение НН, содержащего НЧ оксида меди, в состав композиции способствует повышению температуры полураспада образцов: T_{50} от 325 до 380°C; время полураспада $\tau_{1/2}$ увеличивается от 55,6 до 70 мин., энергия активации (E_a) распада термоокислительной деструкции полученных нанокомпозитов повышается от 191,4 до 229,5 кДж/моль.

Дериватографические исследования показали, что введение НН, содержащего НЧ оксида цинка, в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов.

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам смесей полимер-полимер, полимер-наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [15].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела.

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, ПЭ и МПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелко-сферолитной структуры.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителя (0,3–0,5 масс.%), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелко-сферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими и термическими свойствами полученного нанокомпозита [16, С. 80, 328].

Выводы

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена МПЭ, полученные механо-химическим методом, на свойства композитов на основе ПП/ПЭ.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида цинка в составе композитов на основе ПП/ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия цинксодержащих наночастиц с малеиновыми группами МПЭ.

Показано, что нанокомпозиты на основе ПП/ПЭ могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзии.

Показана перспективность использования в качестве добавки к ПП/ПЭ нанонаполнителя, содержащего НЧ оксида цинка, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена, полученные механо-химическим способом, что способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым расширяются области применения полученного нанокомпозита.

Литература

1. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты. // Пласт. массы. 2012. №4. с. 32–38.
2. Новокшонов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристики полимеров. // Пласт. массы. 2009. №5. с. 7–10.
3. Кучменова Л.Х., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Шелгаев В.Н., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование термических свойств полимер-полимерных композиций на основе ПП. // Пласт. массы. 2014. №7–8. с. 7–9.
4. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор). // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ» 2017. №4. с. 104–118.
5. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии, 2001, Т. 70, №3, с. 203–240.
6. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы. // Полимерные материалы, 2009, № 7, с.10–13.
7. Joseph N. Koo. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series, 2006, 289 p.
8. Третьяков А.О. Полимерные нанокомпозиты – материалы XXI века. // Оборудование и инструменты для профессионалов. 2003. №2(37). с. 18–20.
9. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352 с.
10. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
11. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. International Journal of Materials and Product Technology, 2005, v. 23, no. 1–2, p. 2–25.
12. Kurbanova N.I., Aliyev A.T., Guliyeva T.M., Ragimova C.K., Axmadbekova C.F., Ishenko N.Y., Nurullayeva D.R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix. //PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgia, 2018, Tbilisi, p. 59.
13. Guliyeva T.M., Kurbanova N.I. Obtaining and study of the structure and properties of metal-containing nanoparticles in the matrix of maleinized polyethylene. // Genc tedqiqatchi. 2019, №4, с.34–39.
14. Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. 299 с.
15. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии, 2002, т.71, №1, с. 5–38.
16. Энциклопедия полимеров. М.: Совет. Энциклопедия. 1974, Т.2, с. 328.

Закономерности проявления анизотропии свойств в трех взаимно перпендикулярных сечениях стеклоуглепластика

Patterns of manifestation of anisotropy of properties in three mutually perpendicular sections of glass-carbon fiber

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

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

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

Ulyanovsk Research and Technology Centre of the All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials Federal State Unitary Enterprise (Russia, Ulyanovsk)

untcviam@viam.ru

На образцах из гибридного композиционного материала толщиной 4,8 мм, в котором в качестве наполнителя использованы стекло- и углеволокна, а в качестве матрицы – связующее УП-2227Н, проводили исследования, оценивающие закономерности изменения величин микротвердости по толщине образцов. Измерения микротвердости проводили только в зонах матрицы на поперечных шлифах при нагрузке на индентор микротвердомера, равной 10 грамм (0,1 Н). Проведенными исследованиями установлено, что величина микротвердости образцов стеклоуглепластика по их толщине от лицевой поверхности образца к оборотной изменяется по параболическому закону, причем максимальные значения микротвердости приходятся на середину высотного сечения, а минимальные – на подповерхностные зоны.

Ключевые слова: стеклоуглепластик, матрица, наполнитель, микротвердость, экзотермические эффекты, структура композиционного материала

Studies evaluating the patterns of changes in microhardness over the thickness of samples were carried out on samples of a hybrid composite material 4.8 mm thick, in which glass and carbon fibers were used as a filler, and UP-2227N binder was used as a matrix. Microhardness measurements were carried out only in the zones of the matrix in transverse sections with a load on the indenter of the microhardness meter equal to 10 grams (0.1 N). It was found that the microhardness of the samples of fiberglass changes according to a parabolic law from the front surface of the sample to the reverse one, with the maximum values of microhardness in the middle of the altitude section, and the minimum in the subsurface zones.

Keywords: fiberglass, matrix, filler, micro-hardness, exothermic effects, structure of the composite material

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-15-19

Введение

В разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) наиболее полно реализована концепция единства «материал-технология-конструкция» [1, 2]. Объемы применения ПКМ в промышленности быстро растут, а возросший интерес к ним приводит и к росту объемов проводимых исследований в части всестороннего изучения их механических и физических свойств, а также технологических режимов и приемов получения тех или иных композиционных полуфабрикатов [3, 4].

Объемы применения ПКМ в авиационных конструкциях постоянно растут, что позволяет обеспечивать снижение массы планера самолета до 20–25%. В настоящее время производство конструкций из композиционных материалов в условиях рынка подвержено жесткой конкуренции, и вопрос снижения издержек при сохранении высокого качества деталей при изготовлении летательных аппаратов выходит на первый план. Это заставляет производителей искать пути снижения их себестоимости за счёт внедрения новых материалов и энергосберегающих и прогрессивных технологий [5, 6].

Уровень свойств современных ПКМ во многом определяется применяемыми полимерными связующими, наполнителями и технологическими процессами формования конструктивного элемента, которые были выбраны или специально разработаны для изготовления детали [7–9]. Резонно, что процесс разработки новых материалов всегда сопровождается всесторонними исследованиями их свойств. Только комплексные всесторонние исследования каждого материала могут дать ему объективную характеристику и гарантировать его работоспособность [10–12]. Вместе с традици-

онными, десятилетиями апробированными методами исследования тех или иных свойств материалов все чаще находят применение и нетрадиционные, и стандартные методы, но используемые для других целей. Все это позволяет значительно расширить круг измеряемых характеристик изучаемого объекта [13–15], и, естественно, повысить достоверность получаемых сведений об объекте.

Материаловеды, конструкторы и технологи широко применяют математические методы исследования, которые позволяют получать материалы с заранее заданными свойствами и характеристиками. Методическое обеспечение проводимых разработок и исследований позволит значительно снизить разбросы и повысить повторяемость результатов [16–18]. В связи с постоянным ростом ресурса авиационной техники и объемов применения ПКМ в ней большое внимание уделяется и разработке специальных покрытий, которые создавались специально для конструкций из композиционных материалов и обладают особыми свойствами [19].

Величина микротвердости является дифференциальной характеристикой материала, и она характеризует свойства исследуемого образца в определенной конкретной зоне изучаемого материала [20, 21]. В последнее время в научно-технических журналах появились публикации, посвященные исследованиям изменения значений микротвердости матрицы композиционного материала по его толщине. Установлен факт, что всегда экстремальные значения микротвердости находятся в середине высотного сечения образца и зависят от природы отвержденного связующего [22, 23]. Данное явление может быть объяснено тем, что процесс полимеризации связующего в объеме композиции происходит не одновременно, и в

нем вполне возможно проявление анизотропии свойств по его толщине. Некоторые исследователи объясняют анизотропию свойств связующего в ПКМ сочетанием аморфности и кристалличности материала [24]. Таким образом, целью настоящей работы являются исследования закономерностей изменения микротвердости матрицы по толщине гибридных образцов из стеклоуглепластика.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

Методическая часть

В качестве объекта исследований выбраны образцы лонжерона из стеклоуглепластика толщиной 4,8 мм, где в качестве наполнителя использовали стеклянные и углеродные волокна, а в качестве связующего – УП-2227Н.

Микротвердость матрицы гибридных образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М на шлифах двух взаимно перпендикулярных плоскостей, условно названных боковой и торцевой. Нагрузка на индентор микротвердомера составляла 10 грамм (0,1 Н), в каждой зоне проводили по 12 измерений диагоналей отпечатков.

Линии, по которым производили измерения микротвердости, располагались на следующих глубинах от лицевой поверхности образцов: 0,1 – 1,2 – 2,4 – 3,6 – 4,7 мм.

Следовательно, образцы по своей толщине делились на пять симметричных зон: на глубине 0,1 и 4,7 мм – подповерхностные зоны, на глубине 1,2 и 3,6 мм – полусредние зоны и на глубине 2,4 мм – сердцевинная зона. На рисунке 1 показаны плоскости, на которых производили оценку микротвердости.

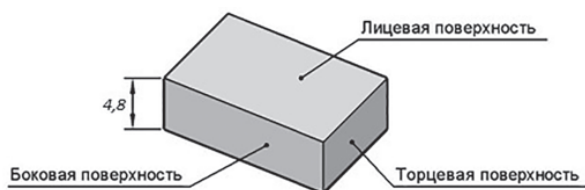


Рис. 1. Схема измерения микротвердости на образце.

Третья плоскость, на которой оценивали микротвердость матрицы образцов, представляла собой лицевую поверхность образца или плоскость, полученную в результате её шлифования. Причем шлиф изготавливали таким образом, что заливали одновременно два образца, один из которых устанавливали к плоскости шлифа лицевой стороной, а второй – обратной. Таким образом, получалось, что при шлифовке одной плоскости получали фактически одновременное уменьшение толщины образцов со стороны лицевой и обратной стороны, и так до сердцевинной зоны.

Следует отметить, что при измерении микротвердости матриц в ПКМ укол индентора приходился только на матрицу, и отпечаток не касался волокон наполнителя во избежание искажения результатов измерения. Микроскопические исследования шлифов проводили на металлографическом инвертированном микроскопе Olympus при различных увеличениях с обязательным указанием масштаба.

Предложена новая характеристика материала «Коэффициент объемной анизотропии» (B), который рассчитывается по формуле:

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

где B – коэффициент объемной анизотропии;

$H_{\text{мс}}$ – значение микротвердости в сердцевинной зоне образца (МПа);
 $H_{\text{мп}}$ – значение микротвердости в подповерхностной зоне образца (МПа).

Коэффициент объемной анизотропии является безразмерной величиной и свидетельствует о различиях в значениях микротвердости отвержденного связующего в высотном направлении. Коэффициент объемной анизотропии может принимать положительные, отрицательные или нулевые значения.

Экспериментальные материалы и их обсуждение

На рисунке 2 показан внешний вид лицевой стороны гибридного образца.

Результаты проведенных измерений диагоналей отпечатков индентора и полученных значений микротвердости для различных зон торцевой плоскости образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследований торцевой плоскости.

Зона	Значения диагонали отпечатка, мкм	Среднее значение диагонали отпечатка, мкм	Микротвердость, МПа
Подповерхностная (0,1 мм)	24,30; 23,73; 24,29; 23,88; 23,99; 24,02; 24,32; 24,31; 24,02; 24,29; 23,99; 24,30	24,12	313
Полусредняя (1,2 мм)	22,30; 22,77; 22,17; 22,47; 22,17 22,50; 21,91; 22,88; 22,00; 22,50; 22,48; 22,79	22,41	362
Сердцевинная (2,4 мм)	20,35; 20,65; 20,38; 20,96; 20,35; 21,01; 20,99; 21,26; 20,68; 21,01; 20,97; 20,96	20,80	420
Полусредняя (3,6 мм)	22,49; 22,77; 22,47; 22,33; 22,20; 22,24; 22,47; 22,77; 22,50; 22,18; 22,54; 22,17	22,43	362
Подповерхностная (4,7 мм)	24,29; 23,99; 24,31; 24,29; 24,61; 24,00; 24,31; 24,02; 24,02; 23,69; 23,68; 23,99	24,10	313

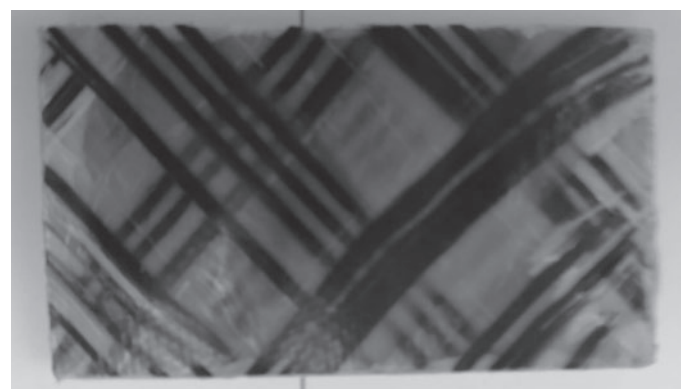


Рис. 2. Внешний вид лицевой стороны образца.

Анализ представленных данных показал, что для торцевой плоскости образца текущие значения диагоналей отпечатков индентора в одноименных зонах мало отличаются друг от друга. Микротвердости матрицы гибридного образца в подповерхностных и полусредних зонах попарно равны, максимальные значения микротвердости получены в сердцевине высотного сечения образца.

В таблице 2 приведены результаты измерений текущих значений диагоналей отпечатков индентора, их средние значения и величины микротвердости матрицы для различных зон боковой плоскости.

Таблица 2. Результаты исследований боковой плоскости.

Зона	Значения диагонали отпечатка, мкм	Среднее значение диагонали отпечатка, мкм	Микротвердость, МПа
Подповерхностная (0,1 мм)	24,29; 25,52; 25,20; 25,50; 25,50; 25,22; 24,91; 24,61; 25,51; 25,55; 24,90; 25,21	25,16	287
Полусредняя (1,2 мм)	23,08; 23,23; 23,38; 23,13; 23,09; 23,08; 23,39; 23,38; 23,09; 23,23; 23,11; 23,08	23,18	338
Сердцевинная (2,4 мм)	22,17; 21,88; 21,88; 22,18; 22,17; 22,22; 22,20; 22,17; 22,27; 22,21; 22,20; 22,17	22,14	371
Полусредняя (3,6 мм)	23,38; 23,13; 23,38; 23,08; 23,30; 22,80; 23,03; 23,30; 22,97; 23,08; 23,38; 23,12	23,16	339
Подповерхностная (4,7 мм)	24,93; 24,60; 25,25; 25,51; 25,21; 24,92; 25,22; 25,20; 25,20; 25,81; 25,20; 24,98	25,17	287

Текущие значения диагоналей отпечатков индентора микротвердомера в одноименных зонах достаточно плотные, значения микротвердости матрицы в подповерхностных зонах равны, так же как

и в полусредних зонах, а максимальные значения микротвердости получены в сердцевине высотного сечения образца, так же как и в торцевой плоскости.

Графическая интерпретация значений микротвердости матрицы, полученных в высотном сечении образцов в двух взаимно перпендикулярных сечениях (боковая и торцевая поверхности), приведена на рисунке 3.

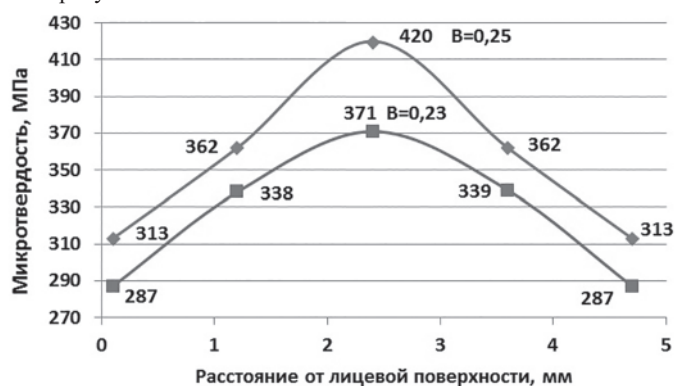


Рис. 3. Изменение микротвердости по толщине образца: ♦ – торцевая плоскость, ■ – боковая плоскость.

Следует отметить, что значения на разных графиках, имеющих вид парабол, различаются достаточно существенно. Так, в вершине параболических кривых значения микротвердости матрицы в торцевой и боковой поверхностях равны 420 и 371 МПа соответственно, т.е. различаются практически на 50 МПа. В подповерхностных зонах отмечены минимальные значения микротвердости матрицы и наименьшие различия микротвердости во взаимно перпендикулярных плоскостях. В районе вершин параболических кривых зависимости изменения микротвердости показаны значения коэффициентов объемной анизотропии: в торцевой плоскости коэффициент $B = 0,25$, а в боковой плоскости $B = 0,23$. Незначительное различие коэффициентов объемной анизотропии объясняется тем, что графики расположены эквидистантно друг к другу, и лишь вершины параболических кривых имеют более существенную разницу значений микротвердости по сравнению с другими зонами.

Таким образом, проведенные исследования по изучению изменения микротвердости по толщине образца в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (торец и бок) позволили установить существенные различия микротвердости в одноименных зонах. В каждом прямоугольном параллелепипеде, а именно такие геометрические фигуры представляют собой исследуемые образцы стеклоглепестика, существует еще и третья плоскость в трансверсальном направлении – это лицевая поверхность. В таблице 3 показаны результаты измерения микротвердости матрицы на поверхности образца в трансверсальном направлении после нескольких процессов шлифования его поверхности с лицевой и оборотной стороны. В таблице 3 столбец с названием «Толщина образца» обозначает оставшуюся толщину образца. После каждой шлифовки образца измерялась его толщина и на полученной плоскости проводилось последующее измерение микротвердости.

Таблица 3. Микротвердость образцов в трансверсальном направлении с лицевой и оборотной стороны.

Состояние поверхности	Толщина образца, мм	Диагональ отпечатка, мкм		Микротвердость, МПа	
		Сторона образца		Сторона образца	
		Лицевая	Оборотная	Лицевая	Оборотная
Исходная	4,8	22,25	22,27	367	367
I шлифовка	3,8	21,52	21,54	392	391
II шлифовка	2,8	20,65	20,62	427	428
III шлифовка	2,4	20,24	20,22	444	444

Из представленных данных видно, что для измерения микротвердости были выбраны лицевая и оборотная стороны образца, а также его сердцевинная плоскость. Кроме этого, для измерения микротвердости были использованы еще две промежуточные плоскости, которые расположены от лицевой (оборотной) на расстоянии 1 и 2 мм (I и II шлифовки). Плотность результатов измерений диагоналей отпечатков индентора и расчета значений микротвер-

дости в одноименных плоскостях высокая, а величины микротвердости в плоскостях после каждой шлифовки практически равны.

На рисунке 4 представлена графическая зависимость микротвердости образца по различным сечениям в трансверсальном направлении.



Рис. 4. Микротвердость полимерной матрицы стеклоглепестика в различных сечениях трансверсального направления образца.

И здесь эффект изменения микротвердости матрицы по параболической зависимости сохраняется. Так же как и в случае с торцевыми и боковыми поверхностями, максимальные значения микротвердости получены в середине высотного сечения. В таблице 4 приведены значения микротвердости, полученные в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Для краткости показаны значения, соответствующие показателям одной ветви параболы, так как они полностью симметричны.

Таблица 4. Микротвердость матрицы в трех взаимно перпендикулярных плоскостях.

Плоскость	Микротвердость в зонах, МПа		
	Подповерхностная	Полусредняя	Сердцевинная
Торцевая	313	362	440
Боковая	287	338	371
Трансверсальная	367	400	444

Представленные здесь значения микротвердости имеют общую тенденцию: микротвердость образца растет от поверхности к его сердцевине, при этом минимальные значения микротвердости приходится на поверхностные слои, а максимальные значения – на сердцевину образца. Причины изменения микротвердости в вертикальном сечении образцов ненаполненных и наполненных пластиков по параболической зависимости авторами были подробно разобраны ранее [6, 13, 14, 22, 23], где отмечалось, что такой характер изменения микротвердости объясняется экзотермическими эффектами отверждения полимерного связующего в процессе формирования стеклоглепестика и различными условиями теплопередачи в объеме изготавливаемой детали.

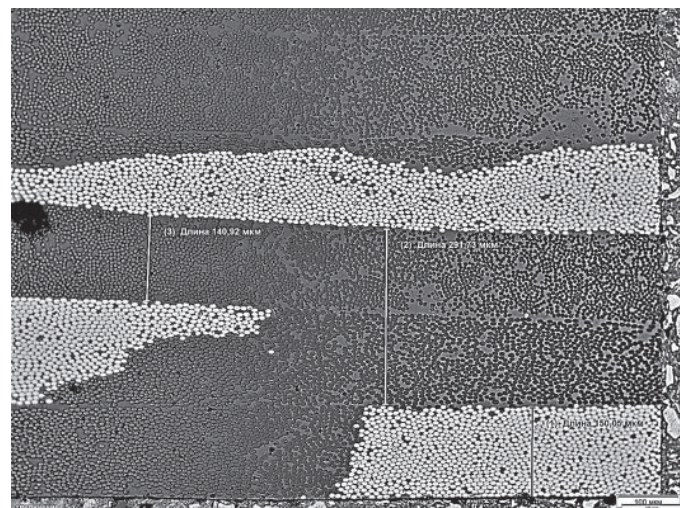


Рис. 5. Структура стеклоглепестика по торцевой плоскости.

Необходимо остановиться на заметных различиях величин микротвердости образцов во всех взаимно перпендикулярных плос-

стях и дать объяснения полученным фактам. Рассматриваются две гипотезы, объясняющие полученные эффекты. Первая: отверждение матрицы, наряду с аморфным строением, может проявлять и кристаллические свойства, причем свойства кристаллических зон в разных плоскостях могут существенно отличаться. Вторая: объединение массива однородных элементов матрицы может рассматриваться как самостоятельная единица «кластер», обладающая определёнными свойствами в данной плоскости.

Микроскопические исследования структуры образцов из гибридного композиционного материала проводили во всех трех исследованных плоскостях, так, на рисунке 5 показана фотография микрошлифа стеклоуглепластика, изготовленного по торцевой плоскости.

Из приведенной структуры видно, что наполнитель в виде стеклянных (светлые окружности) и углеродных (темные окружности) волокон ориентирован перпендикулярно плоскости шлифа. Зоны распределения волокон приведены с размерами отдельных структурных составляющих. На рисунке 6 показан фрагмент структуры боковой плоскости образца, здесь волокна наполнителя ориентированы под некоторым углом к плоскости шлифа, на снимке хорошо виден массив стекловолокон толщиной более 600 мкм.

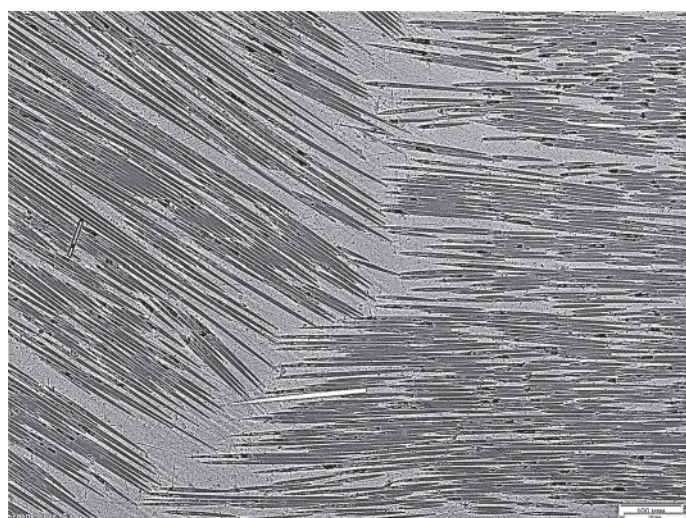


Рис. 6. Структура стеклоуглепластика по боковой плоскости.

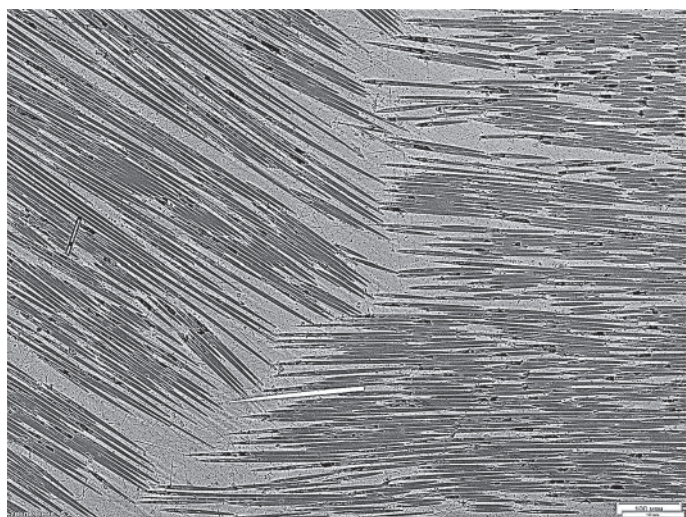


Рис. 7. Структура стеклоуглепластика в плоскости трансверсального направления образца.

На рисунке 7 представлена структура стеклоуглепластика с плоскостью в трансверсальном направлении образца: углеродные волокна, уложенные друг к другу под тупым углом, стеклянные волокна в этой зоне практически отсутствуют, но присутствуют обширные зоны матрицы. На рисунке 8 приведена структура стеклоуглепластика в сердцевинной плоскости: хорошо видны углеродные волокна, образовавшие треугольник, заполненный стекловолокном, здесь также хорошо заметны зоны матрицы, пригодные для оценки микротвердости. В качестве общего замечания при

проведении оценки микротвердости следует отметить высокую трудоемкость поиска участков матрицы достаточных размеров, где возможно произвести укол индентором, в отличие от зон, показанных на рисунках 5 и 6.

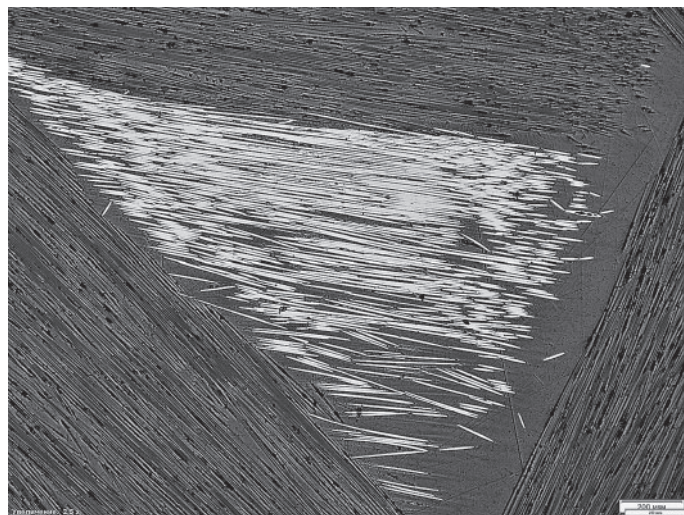


Рис. 8. Структура стеклоуглепластика в сердцевинной плоскости трансверсального направления образца.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено:

- микротвердость матрицы во всех трех исследованных взаимно перпендикулярных плоскостях по толщине изученного стеклоуглепластика изменяется по параболической зависимости с максимальными значениями микротвердости в середине высотного сечения образцов;
- параболический характер кривых изменения микротвердости матрицы может быть объяснен экзотермическими эффектами, происходящими при отверждении полимерного связующего в процессе формования пластика, и различными условиями теплопередачи в объеме изготавливаемого композиционного материала;
- величины микротвердости матрицы в одноименных зонах и плоскостях образцов стеклоуглепластика не одинаковы и имеют существенные различия, что возможно при наличии структурных неоднородностей в полимерной матрице;
- проведенные микроскопические исследования структуры стеклоуглепластика во всех исследуемых плоскостях показали высокую плотность заполнения объема образца армирующими волокнами.

Литература

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №S. С. 7–17.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран». / Под общей редакцией академика РАН Каблова Е.Н. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
6. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Баранников А.А. Анизотропия свойств в высотном сечении образцов стеклопластиков, отформованных прессовым и автоклавным способами // *Композиты и наноструктуры*, 2019. Т. 11. №2 (42). С. 51–58.
7. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // *Пластические массы*, 2013. №6. С. 56–61.

8. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров // Пластические массы, 2016. № 3–4. С. 15–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-15-18.
9. Мостовой А.С., Леденев А.Н. Модифицирование эпоксидных полимеров нанодисперсным кремнием // Физика и химия обработки материалов, 2017. №4. С. 61–66.
10. Аткарская А.Б., Зайцев С.В., Кабанов С.Ю., Шеманин В.Г. Микротвердость многослойных композитов // Материаловедение, 2018. №11. С. 41–43. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-11-41-43.
11. Лавров Н.А., Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства неполненных эпоксидных полимеров // Пластические массы, 2019. № 1–2. С. 37–39.
12. Екименко А.Н. Перспективы использования полимерных композитов, гибридно-армированных синтетическим и растительным волокном // Материаловедение, 2018. № 7. С. 18–24. DOI: 10.301044/1684-579X-2018-0-7-18-24.
13. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Оценка микротвердости образцов на основе связующего ВСТ-1210, отвержденного по различным режимам, как способ тестирования // Материаловедение, 2018. №6. С. 3–6.
14. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Микротвердость и склерометрия, как критерии степени отверждения связующего ЭДТ-69Н // Материаловедение. 2018. №10. С. 3–7. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-10-3-7.
15. Мостовой Г.Е., Карпов А.В., Шишков И.В. Механические свойства конструкционного слоистого углерод-углеродного материала при высоких температурах // Перспективные материалы, 2019. №2. С. 53–60. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-2-53-60.
16. Федулов Б.Н., Сафонов А.А., Кантор М.М., Ломов С.В. Моделирование отверждения термопластических композитов и оценка величин остаточных напряжений // Композиты и наноструктуры, 2017. Т. 9. №2. С. 102–122.
17. Дубинский С.В., Севастьянов Ф.С., Сафонов А.А., Абаимов С.Г., Розин Н.В., Федулов Б.Н. Метод расчётного определения прочностных свойств конструкций с учётом образования микро- и макропор при вакуумной инфузии // Композиты и наноструктуры, 2016. Т. 8. №3. С. 151–159.
18. Кенуй М.Г. Быстрые статистические вычисления. Упрощенные методы оценивания и проверки: Справочник. М.: Статистика. 1979. 69 с.
19. Дринберг А.С., Бабкин О.Э., Недведский Г.Р., Ястребов С.П. Исследования специальных покрытий для полимерных композиционных материалов // Композиты и наноструктуры, 2018. Т. 10. №4. С. 141–144.
20. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов // Методы испытания на микротвердость. М.: Наука, 1965. С. 255–260.
21. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
22. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В., Ершов В.В. Оценка кинетики отверждения полиэфирной смолы во времени стандартными и нестандартными методами // Пластические массы, 2018. №11–12. С. 42–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-11-12-42-46.
23. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Анизотропные свойства отвержденных связующих // Клеи. Герметики. Технологии, 2018. №8. С. 20–24. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-8-20-24.
24. Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера // Материаловедение, 2019. №1. С. 3–8.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Направленное изменение функциональных свойств композитных фенолформальдегидных катионитов

Directed change of the functional properties of composite phenol-formaldehyde cationites

Р.М. РОЗОВ, Е.Ю. ВАСИНКИНА, Н.В. БОРИСОВА, С.Г. КАЛГАНОВА, Т.П. УСТИНОВА

R.M. ROZOV, E.YU. VASENKIN, N.V. BORISOVA, S.G. KALGANOVA, T.P. USTINOVA

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin

xt.techn.sstu@yandex.ru

В работе установлено, что модификация катионообменной фенолформальдегидной матрицы фенольной смолой и введение термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокнистого наполнителя на стадии ее синтеза обеспечивают синергетический эффект по основным функциональным характеристикам синтезированного композиционного катионита.

Ключевые слова: фенолформальдегидная матрица, базальтовое волокно, термообработка, СВЧ-обработка, катионит, функциональные свойства

It was found that the modification of the cation-exchange phenol-formaldehyde matrix with a phenolic resin and addition of thermo- and microwave-treated basalt fiber filler at the stage of its synthesis provide a synergistic effect on the basic functional characteristics of the synthesized composite cationite.

Keywords: phenol-formaldehyde matrix, basalt fiber, heat treatment, microwave treatment, cation exchange resin, the functional properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-20-22

Одним из эффективных методов направленного регулирования свойств полимерных композитов является одновременная модификация и полимерного связующего, и дисперсно-волоконистого наполнителя [1, 2].

Целью работы являлась активация поверхности волоконистого наполнителя и направленное изменение функциональных свойств фенолформальдегидного катионита, обеспечивающее повышение основных функциональных характеристик катионообменного волоконистого материала (КОВМ) на их основе.

В связи с этим объектом исследования служило термо- и СВЧ-обработанное базальтовое волокно марки БСТВ, прошедшее длительную эксплуатацию в условиях повышенной влажности, которое вводилось на стадии синтеза модифицированной фенольной смолой фенолформальдегидной матрицы.

Ранее [3] было показано, что модификация базальтового волокна путём его термообработки с последующим СВЧ-воздействием по данным ИК-спектроскопии (рис. 1, кривая 2) повышает функциональную активность волоконистого наполнителя по сравнению с исходным волокном (кривая 1), о чём свидетельствует увеличение интенсивности пиков, соответствующих гидроксильным (3440 см^{-1}) и силанольным (1020 см^{-1}) группам.

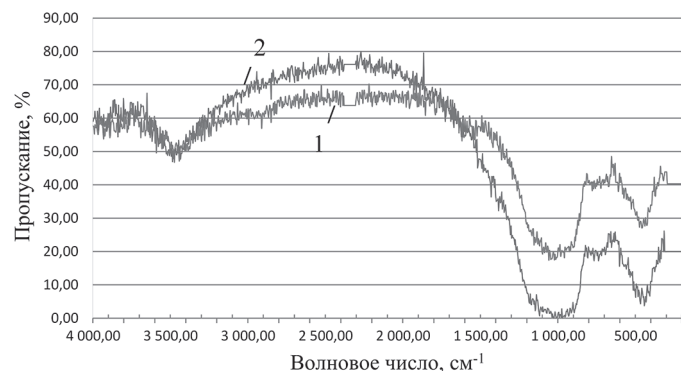


Рис. 1. ИК-спектр исследуемых образцов: 1 – исходное БВ; 2 – термо- и СВЧ-обработанное БВ.

Дополнительным подтверждением повышения поверхностной активности термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна служат данные по оценке его смачиваемости. Обработку волокон проводили модифицированным мономеризационным раствором, содержащим серную кислоту, фенол, фенольную смолу и формалин (рис. 2). Результаты по смачиванию модифицированного базальтового волокна свидетельствуют о том, что термо- и СВЧ-модификация волоконистого наполнителя обеспечивает повышение его смачиваемости на 65%.

Анализ данных ИК-спектроскопии и оценка смачиваемости СВЧ-обработанного базальтового волокна модельным раствором подтверждают направленное изменение его поверхностных свойств и реакционной способности, что обеспечивает повышение адгезионного сродства базальтового волоконистого наполнителя к полимерной матрице и получения КОВМ на его основе со статической обменной емкостью (СОЕ) $2,7\text{ мг-экв/г}$, в то время как аналог КУ-1 характеризуется $\text{СОЕ} = 1,35\text{ мг-экв/г}$.

Для повышения функциональных свойств катионообменной матрицы использовали её модификацию фенольной смолой (побочным продуктом производства фенола–ацетона) кумольным спосо-

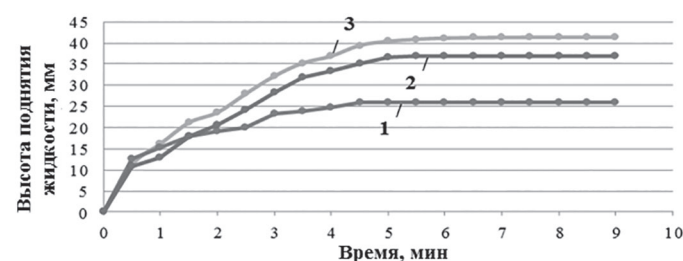


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания базальтовых волокон: 1 – немодифицированного; 2 – термообработанного; 3 – термо- и СВЧ-обработанного.

Наличие в фенольной смоле различных производных бензола, способных к взаимодействию с концентрированной серной кис-

лотой по реакции сульфирования и с формальдегидом в процессе поликонденсации, возможно, оказывает влияние на химические свойства модифицированного отвержденного связующего.

Проведенный анализ ИК-спектров синтезированной катионообменной фенолформальдегидной матрицы, содержащей фенольную смолу, и её аналога КУ-1 (табл. 1) показал, что для синтезированного образца характерны большая интенсивность пиков, соответствующих –ОН-группам (области 3420 и 1640 см⁻¹), –SO₃H (1100 см⁻¹), а также появление дополнительных интенсивных пиков в области 1740 и 1540 см⁻¹, подтверждающих присутствие в модифицированной фенольной смолой катионообменной матрице реакционно-способных –C=O групп и =C=C= связей.

Кроме того, следствием модификации, очевидно, является также смещение и значительное повышение интенсивности пиков связей ≡C–O–C≡ и неплоскостных деформационных колебаний СН-групп бензольного кольца и изменение общей спектральной картины в области 575–530 см⁻¹.

Приведенные данные по ИК-спектроскопии служат подтверждением участия компонентов фенольной смолы в реакции сульфирования и последующего синтеза олигомеров при получении катионообменной фенолформальдегидной матрицы. В работе установлено, что для получения катионообменного связующего с лучшими свойствами оптимальным является 10% содержание фенольной смолы в исходной композиции, обеспечивающее повышение статической обменной емкости матрицы до 2,4 мг-экв/г.

На следующем этапе исследований изучена эффективность введения термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна на стадии синтеза модифицированной фенольной смолой катионообменной матрицы с получением КОВМ на их основе. Данные ДСК (табл. 2) свидетельствуют о том, что введение модифицированного волокнистого наполнителя влияет на процессы формирования структуры катионита.

Анализ значений тепловых эффектов процессов синтеза и отверждения показывает, что эти процессы более глубоко протекают для ненаполненной катионообменной матрицы, у которой формируется достаточно сшитая и монолитная структура матри-

ла. Введение волокнистого наполнителя в отверждаемую систему приводит к образованию менее сшитой структуры композиционного материала, о чём свидетельствует снижение значений тепловых эффектов в процессе формирования катионообменной матрицы.

Вероятно, это связано с тем, что при поликонденсационном совещении компонентов, при котором для синтеза олигомеров используют низкомолекулярные вещества – мономеры: парафенол-сульфокислоту и формалин, введение волокнистого наполнителя сопровождается избирательной сорбцией одного из компонентов пропиточной смеси его поверхностью, что приводит к затруднению протекания реакции синтеза олигомеров, связанному со снижением подвижности сорбированных молекул, и, в результате формирования менее сшитой структуры волокнистого катионита (степень отверждения 88–92%), повышается доступность его реакционноспособных групп.

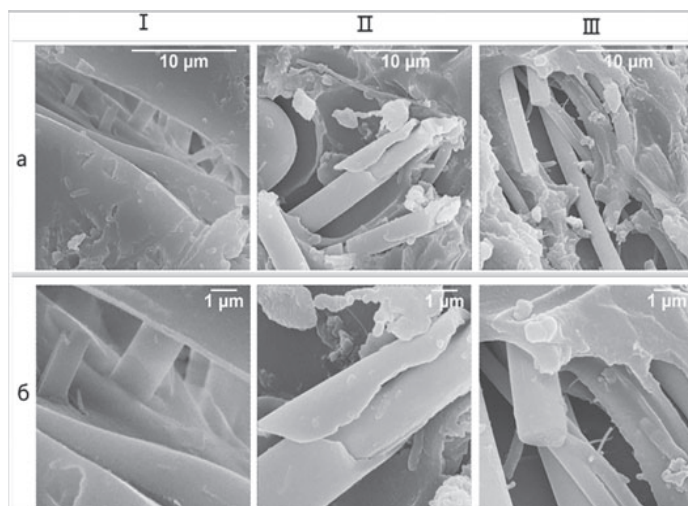


Рис. 3. Данные электронной микроскопии модифицированного КОВМ на основе термо-, СВЧ-обработанного базальтового волокна: а) $\times 10000$; б) $\times 25000$. I, II, III – различные участки катионита.

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии.

Синтезированная катионообменная матрица		Характер колебаний и химическая природа групп	Катионит КУ-1	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность		Частота, см ⁻¹	Интенсивность
3400	50	ν (ОН)	3427,43	19,8
2922,76	40	CH_2 алиф., ν (CH_2)	2923,11	30,8
2852,50	46	δ (CH_2)	2852,9	44,8
2360,12	66	атм. CO_2	2358,3	60,9
1743,92	73	C=O	–	–
1643,19	73	δ (ОН)	1639,6	36,7
1543,67	86	=C=C=, C=O	–	–
1465,41	82,5	δ (CH_2)	1463,3	40,4
–	–	δ (CH_2)	1378,0	50,6
1107,72	53	SO_3H	1092,85	21,2
928,94	85	$\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$	1039,24	29,2
667,98	85	неплоская δ СН аром, различных типов завершённого кольца	797,96	56,2
614,34	83		–	–
–	–		573,61	38,5
–	–		532,3	39,3
513,1	79		515,65	32,1

Таблица 2. Данные ДСК.

Тип отверждаемой смолы	Синтез		Отверждение		$\Sigma \Delta H$, Дж/г
	T_n – T_k $T_{\max}$	ΔH , Дж/г	T_n – T_k $T_{\max}$	ΔH , Дж/г	
Пропиточный состав	30,3–84,5 65,6	725,8	86,2–163,0 101,8	1021,6	1747,4
Пропиточный состав + немодифицированное БВ	33,6–82,3 59,2	406,4	84,5–170,9 101,8	804,7	1211,1
Пропиточный состав + термообработанное БВ	32,3–84,8 64,2	462,2	87,1–169,4 102,9	761,6	1223,8
Пропиточный состав + термо и СВЧ-обработанное БВ	28,6–84,5 61,6	433,0	86,7–168,4 102,8	650,3	1083,3

Таблица 3. Свойства разработанного катионообменного материала на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна.

Свойства Состав композиата	Плотность, г/см ³	Массовая доля влаги, %	Удельный объем ионита в Н-форме, см ³ /г	Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г	Динамическая обменная емкость, моль/дм ³	Окисляемость фильтрата, мг/г, не более	Осмотическая стабильность, %
Модифицированная фенольной смолой катионообменная матрица	1,25–1,38	45–55	3,2	2,4	565	1,8	92
Модифицированный фенольной смолой КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна	1,78	34–35	2,7	4,7	975	0,9	99
КОВМ на основе немодифицированной матрицы и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна	–	45–46	4,4	2,7	920	1,85	99

Для изучения структурных особенностей модифицированного фенольной смолой катионита на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна использовали СЭМ (рис. 3).

Из данных СЭМ следует, что для синтезированного КОВМ характерно, с одной стороны, достаточно высокое адгезионное взаимодействие между волокнистым наполнителем и полимерной матрицей (рис. 3 I а, б), с другой стороны, материал отличается развитой структурой и повышенной доступностью реакционно-способных групп катионообменного связующего (рис. 3 II а, б; III а, б), что обеспечивает повышение его основных функциональных характеристик (таблица 3).

Анализ приведенных данных подтверждает, что полученный композиционный материал характеризуется повышенными функциональными свойствами. Причем для таких показателей, как статическая обменная ёмкость (4,7 мг-экв/г), динамическая обменная ёмкость (975 моль/м³, окисляемость фильтрата (0,9 мг/г) и осмотическая стабильность (99%), характерно значительное превышение аддитивных значений.

Таким образом, результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что модификация катионообменной фенолформальдегидной матрицы фенольной смолой и введение термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокнистого наполнителя на стадии ее синтеза обеспечивают синергетический эффект по основным функциональным характеристикам синтезированного композиционного катионита.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии/ под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2018. – 640 с.
2. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. – СПб.: НОТ, 2015. – 380 с.
3. Александров В.А. Исследование структурных особенностей и эксплуатационных свойств полимерного катионообменного композиционного материала на основе модифицированных базальтовых волокон/ В.А. Александров, Н.А. Пенкина, Д.П. Влазнев, Т.П. Устинова// Известия ВУЗов. Химия и химическая промышленность. – 2011. – т. 54. вып. 1. – с. 51–53.
4. Сангалов Ю.А. Проблема рационального использования фенольной смолы/ Ю.А. Сангалов// Химическая промышленность. – 1997. – №4. – с. 3–13.

Влияние технологических режимов на прочностные свойства композиционных материалов на основе полиимидов

Influence of technological modes on strength properties of composite materials based on polyimides

В.М. АРИСТОВ, Е.П. АРИСТОВА

V.M. ARISTOV, E.P. ARISTOVA

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

aristov@muctr.ru

Предложена технология получения композиционных материалов на основе полиимидов. Проведены испытания полученных композиционных материалов на прочность при растяжении. Установлена зависимость предела прочности при растяжении от концентрации раствора полиимидокислоты. Исследована степень пропитки изготовленных образцов. Установлена зависимость предела прочности при растяжении от степени пропитки.

Ключевые слова: технология, композиционные материалы, полиимиды, исследование, прочность, растяжение, степень пропитки, свойства

A technology for producing composite materials based on polyimides is proposed. The obtained composite materials were tested for tensile strength. The dependence of the tensile strength on the concentration of the polyimidic acid solution is determined. The degree of impregnation of manufactured samples was investigated. The dependence of the tensile strength on the degree of impregnation is determined.

Keywords: technology, composite materials, polyimides, research, strength, tensile strength, degree of impregnation, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-23-24

В тех областях промышленности, где существует потребность в полимерной основе, которая бы смогла при высоких температурах проявлять такие свойства как теплостойкость, термостойкость и огнестойкость, нашли применение полимерные материалы на основе полиимидов. Помимо стойкости к высоким температурам, полиимиды обладают радиационной стойкостью, стойкостью к ультрафиолетовому и инфракрасному излучению [1]. В настоящее время этот термостойкий класс полимеров активно изучается и исследуется с целью получения нового поколения композиционных материалов (КМ) конструкционного назначения. Данная работа посвящена исследованию прочностных свойств и степени пропитки различных волокон растворами полиимидов.

Полиимиды (ПИ) – это полимеры, которые в основной цепи макромолекулы имеют циклическую полиимидную группу (рис. 1).

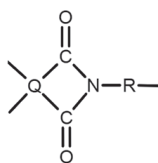


Рис. 1. Циклическая полиимидная группа.

ПИ по химическому строению радикалов, находящихсяazole данной группы, делятся на алициклические, алифатические и ароматические. Наибольшее распространение получили ароматические линейные ПИ, поскольку они обладают высокими физико-механическими свойствами в большом диапазоне температур [2]. Формула общего строения таких полиимидов представлена на рисунке 2.

Для синтеза большого количества полимеров варьируют химическую природу «диангидридного» (Q) и «диаминного» (R) фрагментов цепи ПИ. Полученные ПИ могут значительно отличаться друг от друга по химическому строению и свойствам, что способствует их применению в различных областях техники. Одной из главных научных задач на сегодняшний день является получение полимерных композиционных материалов (ПКМ) и изделий из них на основе

полиимидов с использованием эффективных технологических методов, которые позволяют расширить области их применения.

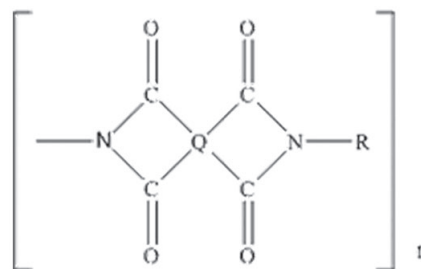


Рис. 2. Общая структурная формула ароматических полиимидов (Q и R – разнообразные ароматические группировки).

Для получения композиционных материалов на основе ПИ в качестве волокнистых наполнителей были взяты три вида волокна: стекловоллинг EDR-24-4800-386 Jushi, представляющий собой жгут из нитей непрерывного стекловолокна; базальтовый ровинг BR-17-1200 R-63 Meltrock, получаемый путем плавления базальта в печи, выработкой расплава через фильерный питатель, вытяжкой непрерывных волокон в комплексную нить, нанесением замасливателя, намоткой комплексной нити, трощением комплексной нити в ровинг; углеродное волокно HTA40 Tenax (США), представляющее собой инновационный материал для широкого круга областей применения.

Характеристики волокон приведены в таблице 1.

В качестве преполимера разрабатываемых композиционных полиимидных материалов использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая из диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р). В качестве растворителя полученной полиамидокислоты использовался N,N-диметилформамид (ДМФА), в среде которого и проводился синтез. Конечный продукт синтеза – лак ПАК с массовой долей полиамидокислоты 13% масс использовался для пропитки угле- и стекловолокон.

Таблица 1. Характеристики волокон.

Механические свойства	Единица	Значение для волокон из		
		стекла	базальта	углерода
Линейная плотность	текс	4800±5	1200	800
Диаметр элементарной нити	мкм	24	17	–
Средняя прочность на разрыв	МПа	2570	3100	4100
Удлинение при разрыве	%	–	2,0–4,5	1,7
Средний модуль упругости	ГПа	–	80	240
Цвет	–	Белый	Темно-оливковый	Черный
Запах	–	Без запаха	Без запаха	Без запаха
Потеря массы при прокаливании	%	0,65±0,15	>0,4	–

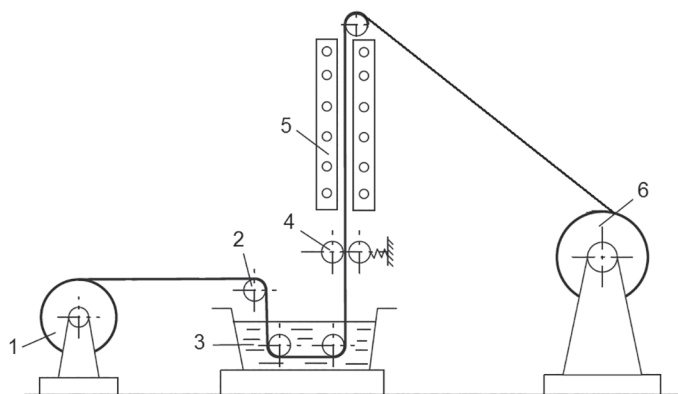


Рис. 3. Схема установки для пропитки волокон: 1 – размоточное устройство в виде рулона или катушки с волокнистым наполнителем; 2 – направляющие ролики; 3 – пропиточная ванна с полиимидокислотой; 4 – отжимное устройство в виде двух валов; 5 – сушильная камера; 6 – намоточное устройство в виде закрепленной на оси мотора-редуктора катушки.

Для пропитки были использованы три раствора полиимидокислоты с разной концентрацией: 13 мас.%, 8,6 мас.%, 5,7 мас.%. Растворы были получены путем разбавления исходного (13 мас.%) раствора ПАК диметилформамидом. Пропитка проводилась на установке, изображенной на рисунке 3.

Пропитка осуществляется методом окунания. Окунание – процесс совмещения наполнителя со связующим, при котором волокнистый наполнитель окунают в жидкое связующее. Процесс пропитки волокна полимерным связующим происходит за счет протекания таких физических явлений как смачивание поверхности наполнителя, диффузия связующего в поры и дефекты поверхности наполнителя и его приповерхностного слоя и фильтрация между частицами наполнителя (например, проникновение связующего в межволоконное пространство).

Сначала втулка с волокнистым наполнителем устанавливается в размоточное устройство, после чего волокно протягивается через все элементы пропиточной установки. С намоточного устройства будущий препрег по направляющим роликам поступает в пропиточную ванну, в которой находится ПАК с заданной концентрацией. Далее происходит отжим избытка связующего, после чего волокно поступает в сушильную камеру, разогретую до 110°C, где происходит почти полное удаление диметилформамида. Поскольку ДМФА является токсичным растворителем, весь процесс проводится под вытяжкой. Волокно наматывается на катушку с минимальной скоростью 3 об/мин. После получения достаточного количества готового препрега его разматывают с катушки, нарезают на образцы по 20 мм, выкладывают на решетку и отправляют в термостат, разогретый до 250°C, на 2,5 часа для проведения имидизации полиимидокислоты.

После процесса имидизации в термостате волокна вынимаются и охлаждаются. Полученные образцы подвергаются испытаниям на определение прочностных свойств и исследованию степени их пропитки.

Прочность пропитанных образцов изучалась в соответствии с ГОСТ ИСО 10618-2012, сущность которого состоит в том, что подготовленные образцы растягивают с помощью соответствующего испытательного оборудования при постоянной скорости до разрушения. Исследование прочности проводилось на разрывной машине FP 10.

На рисунке 4 прочность пропитанных волокон при концентрации ПАК 13,0 мас.% представлена в сравнении с непропитанными волокнами.

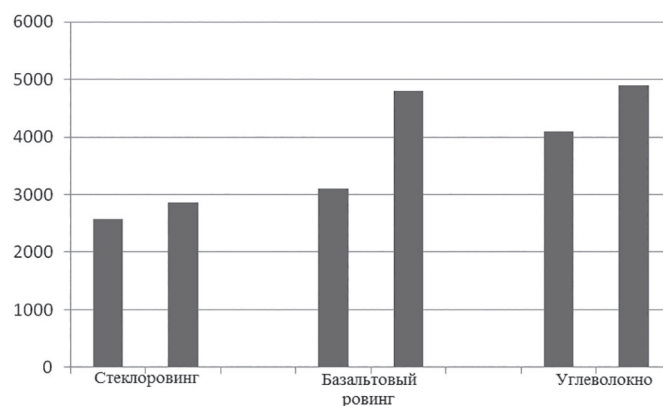


Рис. 4. Сравнение прочности исходных и пропитанных волокон.

Анализ показывает, что прочность всех трех исследованных волокон после пропитки увеличивается на 10–20%.

Для измерения степени пропитки необходимо вычислить линейную плотность полученного образца. Линейная плотность волокон, нитей и т.п. выражается в текс. Эта величина равна линейной плотности такого однородного тела, масса которого 1 г, а длина 1 км. Линейная плотность рассчитывается по формуле:

$$T_p = \frac{m}{l} \times 10^3,$$

где T_p – линейная плотность пропитанного волокна, текс; m – масса пропитанного волокна, г; l – длина пропитанного волокна, м.

После расчета линейной плотности пропитанного волокна можно вычислить степень его пропитки. Она определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{T_p - T_0}{T_p} \times 100,$$

где φ – содержание полиимидокислоты, %; T_0 – линейная плотность непропитанного волокна, текс.

Результаты измерения степени пропитки исследуемых волокон приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты измерения степени пропитки.

Концентрация полиимидокислоты, мас. %	Углеволотно		Базальтовый ровинг		Стеклорвинг	
	T_p , текс	φ , %	T_p , текс	φ , %	T_p , текс	φ , %
0	1610	0	1208	0	4817	0
5,7	1649,5	2,39	1346,5	10,3	4954	2,77
8,6	1687	4,56	1478	18,27	5020	4,04
13,0	1840	12,5	1502,5	19,6	5285	8,86

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что с увеличением степени пропитки предел прочности полученных волокон повышается.

Таким образом, исследованные композиционные материалы могут эксплуатироваться не только при высоких температурах, но и при повышенных напряжениях.

Литература

- Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2008. 460 с.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями Modification of polyacrylamide with hydroxyl- and carboxyl-containing compounds

Г.Э. ЛИТОСОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ, Н.А. ЧИСТЯКОВ, А.А. МУРАВСКИЙ
H.E. LITOSOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV, N.A. CHISTYAKOV, A.A. MURAWSKI

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Saint-Petersburg State Institute of Technology

lna@lti-gti.ru

Проведено исследование модификации полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями. С использованием термомеханического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние модификаторов на температуру стеклования полимеров. Проанализировано влияние модификаторов на химическую структуру полиакриламида, для этого проведена инфракрасная спектроскопия модифицированных композиций. Установлено, что выбранные модификаторы могут использоваться в качестве пластификаторов для полиакриламида.

Ключевые слова: полиакриламид, модификация, температура стеклования, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, малеиновый ангидрид, ксилит, сорбит

Modification of polyacrylamide with hydroxyl and carboxyl-containing compounds was studied. The effect of modifiers on the glass transition temperature was studied using thermomechanical analysis and differential scanning calorimetry. Infrared spectroscopy of modified compositions was also performed to study the effect of modifiers on the chemical structure of polyacrylamide. It is established that the selected modifiers can be used as plasticizers for polyacrylamide.

Keywords: polyacrylamide, modification, glass transition temperature, thermal analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, maleic anhydride, xylitol, sorbitol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-25-28

Введение

Водорастворимые полимеры востребованы в различных отраслях промышленности, исходя из требований, предъявляемых к окружающей среде [1], а также легкости их переработки. Особое внимание привлекают сополимеры акриламида, которые широко используются в виде водных растворов для очистки воды [2], в нефтедобывающей [3, 4], горнодобывающей [5] отраслях и в сельском хозяйстве для осветления соков и винных изделий [6]. Полиакриламид (ПАА) применяется для разделения нуклеиновых кислот и белков [7], доставки лекарств [8], изготовления контактных линз, плёнок для упаковки [9] и удаления тяжелых металлов из почв [10].

Актуальным направлением использования полиакриламида является получение пористых гидрогелей и пеноматериалов на его основе [11–13]. На данный момент отсутствует информация о применении порошкового ПАА в качестве матрицы конструктивных материалов. Фактором, ограничивающим развитие данного направления, является сложность переработки исходного гомополимера в изделия из-за высокой температуры стеклования полиакриламида, которая составляет при разных молекулярных массах полимера от 120 до 190°C [14].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирующих добавок на температуру стеклования ПАА и его химическую структуру.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полиакриламид серии АК-631 марки А-155, ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 6–7,5 МДа) и композиции на его основе, содержащие в качестве модификаторов сорбит, ксилит или малеиновый ангидрид (МА).

Выбор соединений из класса многоатомных спиртов обусловлен результатами анализа литературных данных. В работе [15] определена возможность использования сорбита в качестве пластификатора пленок на основе низкомолекулярного (10000) полиакриламида. В [16] указано возможное применение ксилита для замены глицерина, который (на основании работы [15]) также может быть использован в качестве пластификатора низкомолекулярного полиакриламида.

Действие МА на полиакриламид исследовано с целью обоснования предположения возможности его использования в качестве временного пластификатора, способного как к снижению температуры стеклования, так и к модификации полиакриламида, заключающейся в интенсификации протекания реакции имидизации при термической обработке композиций. Предположение выдвинуто исходя из свойств МА – низкой температуры плавления (52°C), высокой реакционной способности и полярности молекулы.

Композиции для исследования, состоящие из полиакриламида и одного из модификаторов, готовили путем смешения порошков компонентов с размером частиц меньше 0,25 мм в шаровой мельнице в течение 8 часов при скорости вращения 30–40 об/мин.

Для определения температур стеклования пользовались методами: - дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): исследование проводили по ГОСТ Р 55135-2012 на приборе Shimadzu DSC-60 Plus при скорости нагрева 10°C/мин в открытых алюминиевых кюветах в среде азота. Масса навески образцов композиций составляла 5 мг. Эталонном являлся порошкообразный оксид алюминия (Al_2O_3).

- термомеханического анализа (ТМА): испытания проводили с помощью модифицированного консистометра Хепплера с нагрузкой 6 Н и скоростью нагрева 2°C/мин. Образцы готовили путем прессования в металлических формах при давлении 5 МПа в течение 40 минут при температуре плит 100°C. Образцы имели вид цилиндров диаметром $d = 10$ мм и высотой $h = 30$ мм. Анализ термомеханических кривых (ТМК) с целью вычисления температуры стеклования проводился по методике, описанной в [17].

С целью определения изменений в структуре полиакриламида после термической обработки проводился ИК анализ на приборе SHIMADZU IRTTracer-100 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Образцы для ИК анализа получены также путем прессования.

Для определения влияния исследуемых веществ на структуру полимера предварительно были сняты ИК-спектры ПАА, не содержащего добавок, выдержанного при различной температуре (рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о протекании реакции имидизации (1215 cm^{-1}) при нагревании полиакриламида до

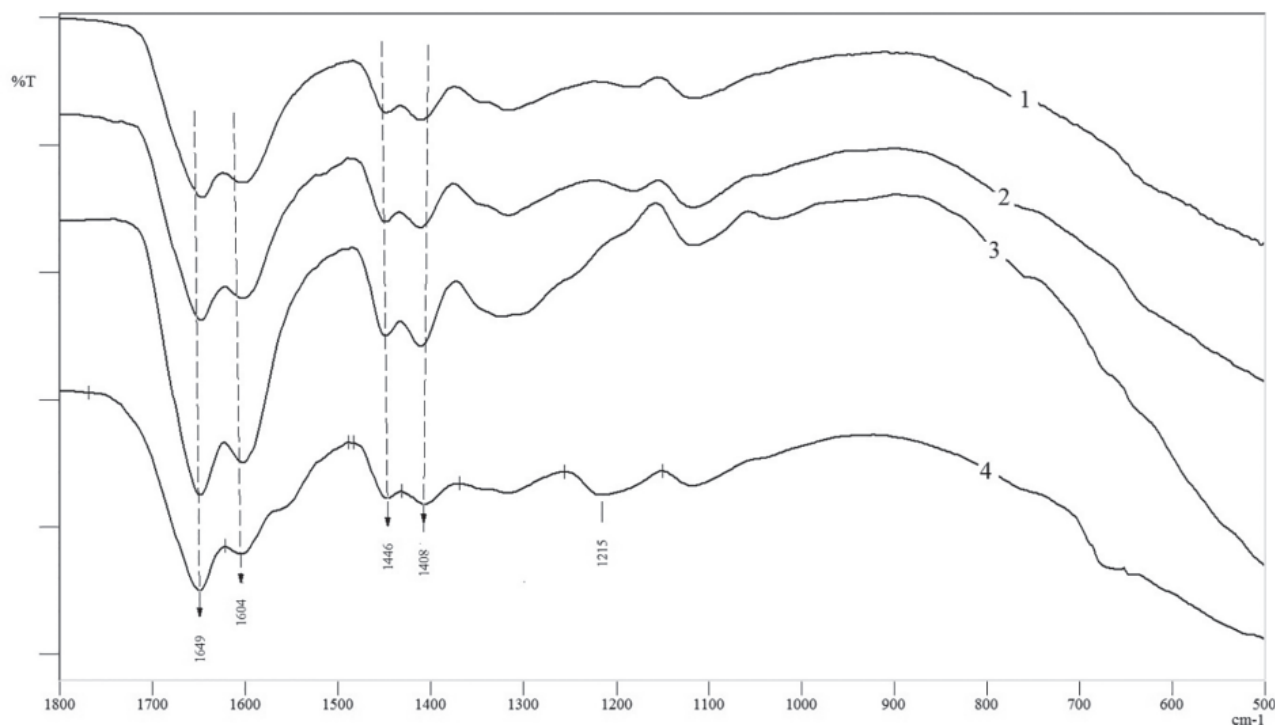


Рис. 1. ИК-спектры полиакриламида. 1 – исходный ПАА; ПАА выдержанный при температуре: 2 – 100°C; 3 – 150°C; 4 – 200°C.

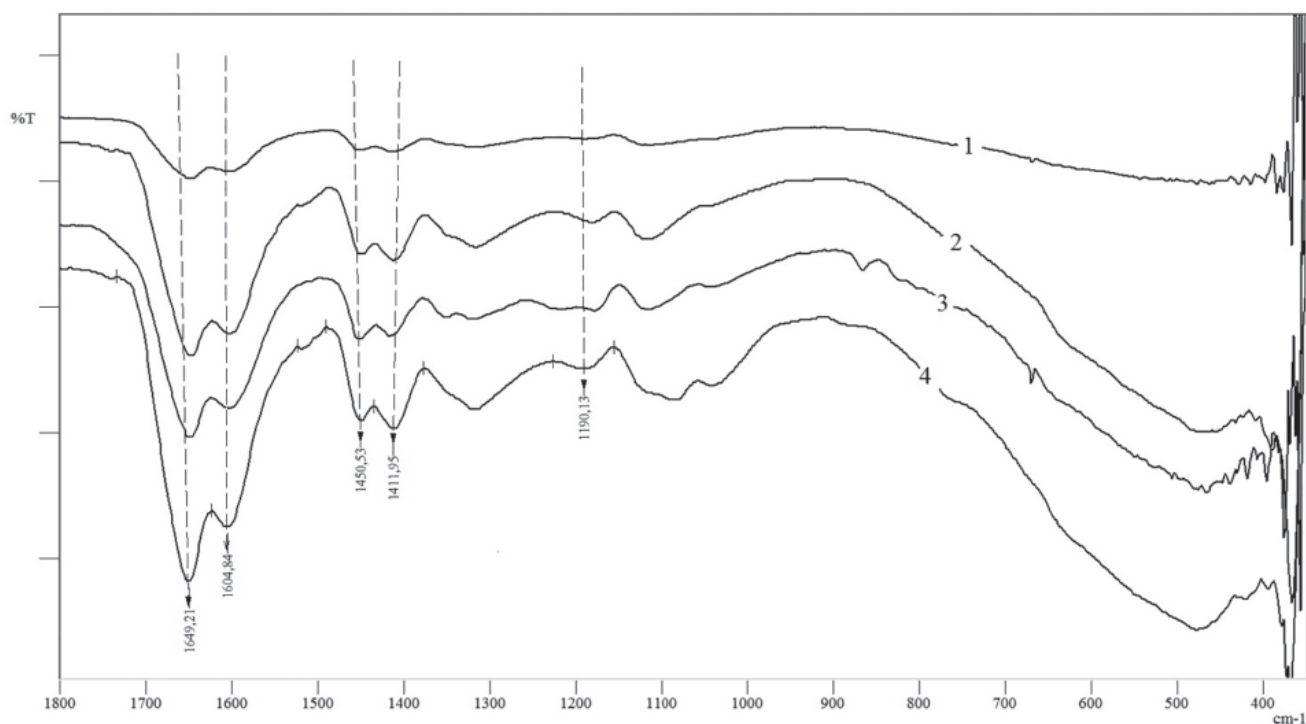


Рис. 2. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 100°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – МА; 4 – сорбит.

200° [18]. В результате данной реакции происходит образование как внутри-, так и межмолекулярных имидных звеньев в структуре полиакриламида [19]. Согласно литературным данным, максимум поглощения, характеризующий образование имидных группировок, может находиться в диапазоне 1210–1220 cm^{-1} , что обусловлено неселективностью реакции.

ИК-спектры композиций ПАА, содержащих модификаторы, после выдержки при температуре 100°C представлены на рис. 2. При указанной температуре введенные модификаторы не оказывают влияния на структуру полимера.

Таким образом, подтверждается возможность использования исследуемых веществ в качестве пластификаторов в указанных выше условиях совмещения.

ИК-спектры композиций ПАА, содержащих 10 масс.ч. ксилита и сорбита, после выдержки при 150°C (рис. 3, кривые 2–3) аналогичны представленным на рис. 2. В ИК-спектре образца компо-

зиции с 10 м.ч. МА (рис. 3, кривая 4) появляется максимум поглощения при 1209 cm^{-1} . Указанный максимум свидетельствует об образовании имидной связи при модификации полиакриламида малеиновым ангидридом при температуре 150°C. Сравнение спектров чистого ПАА (рис. 1, кривая 3) и ПАА, содержащего 10 м.ч. МА, после выдержки при 150°C позволяет сделать вывод, что введение малеинового ангидрида способствует процессу имидизации либо путем увеличения подвижности макромолекул без химического взаимодействия МА и ПАА и, как следствие, облегчения взаимодействия амидных групп [19], либо за счет взаимодействия МА с амидной группой ПАА с образованием имидного фрагмента.

Полученные результаты подтверждают возможность использования МА в качестве модификатора ПАА, способного при термической обработке композиций к интенсификации реакции имидизации.

ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 200°C представлены на рис. 4.

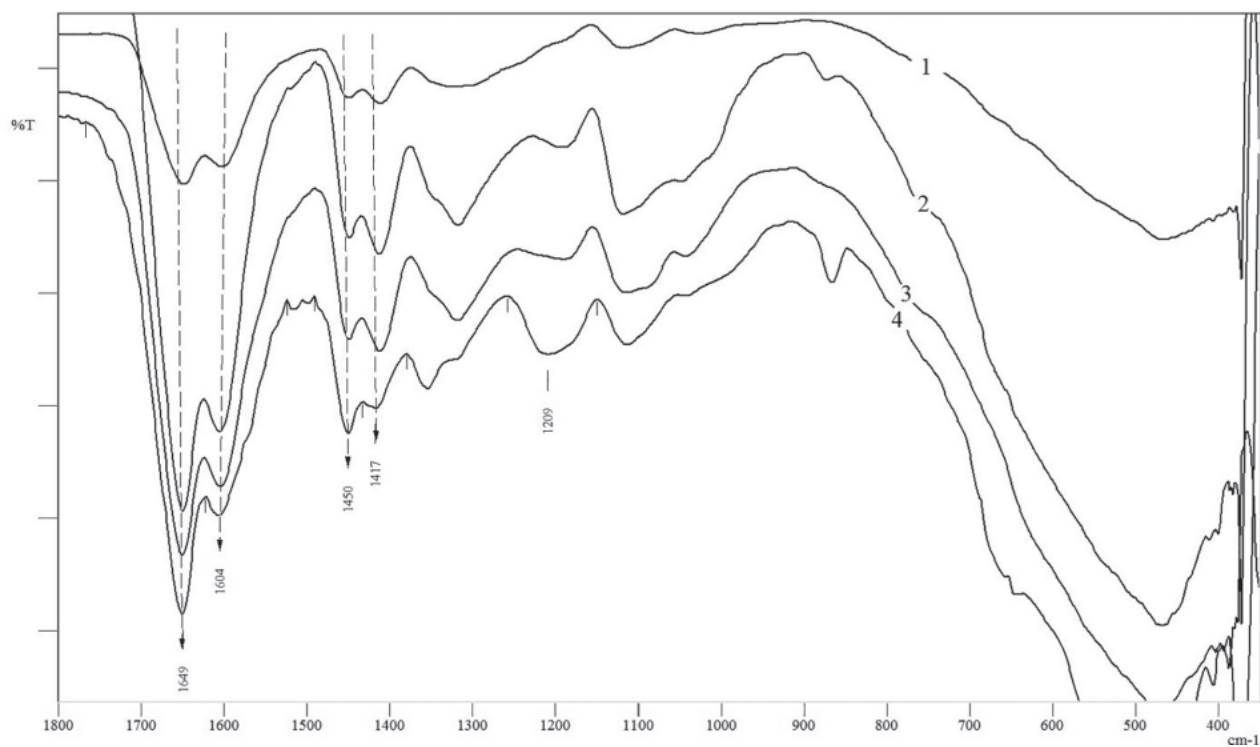


Рис. 3. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 150°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – сорбит; 4 – МА.

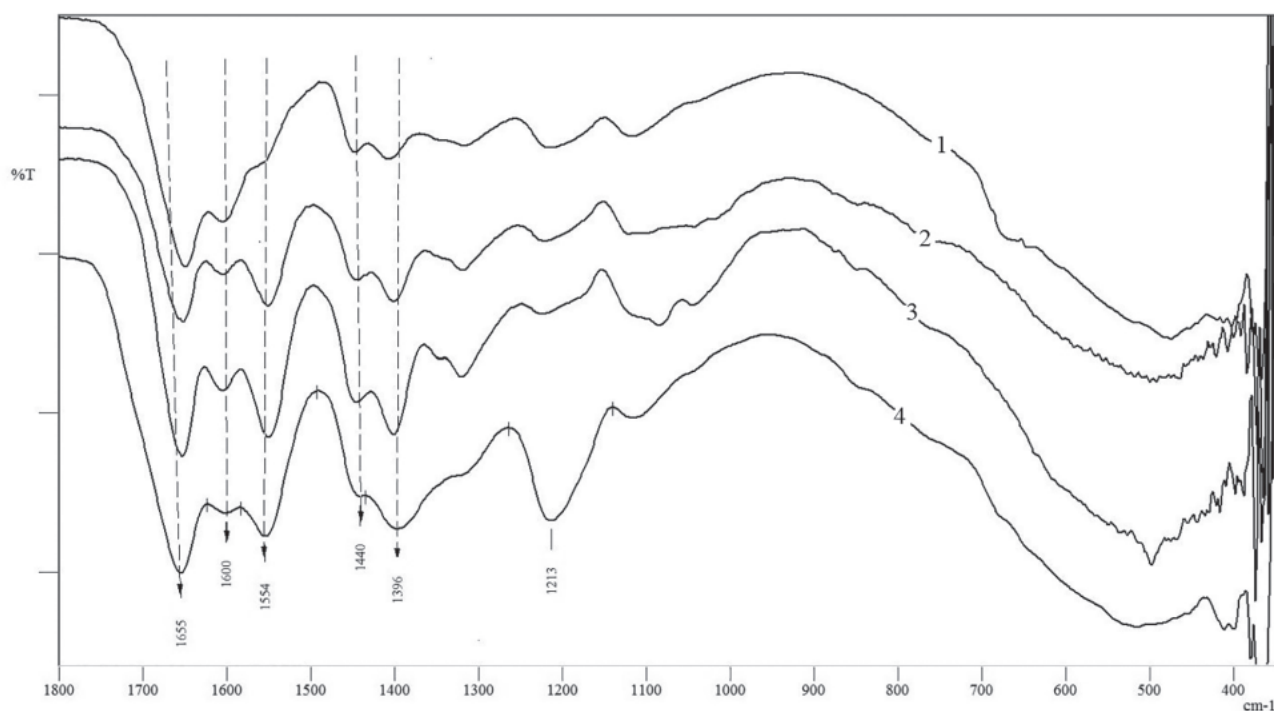


Рис. 4. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 200°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – сорбит; 4 – МА.

Анализ полученных результатов свидетельствует о протекании реакции имидизации во всех композициях. Наиболее интенсивный пик, соответствующий имидной группе (1213 см^{-1}), наблюдается в композиции с малеиновым ангидридом (рис. 4, кривая 4), что определяется причинами, указанными при анализе спектров образцов, полученных при 150°C.

Следует отметить, что спектры композиций модифицированного ПАА также отличаются полосой поглощения в пределах $1548\text{--}1558\text{ см}^{-1}$, характерной для вторичного амида [20], образование которого может быть результатом протекания межмолекулярной конденсации амидных групп полимера с гидроксильными группами многоатомных спиртов. На основании имеющихся данных утверждается невозможность применения в качестве пластификаторов ПАА сорбита и ксилита при температуре выше 150°C, более жесткие условия приводят к изменению структуры полимера.

Для подтверждения возможности и количественной оценки пластифицирующего эффекта были определены температуры стекло-

вания (T_g) композиций методом термомеханического анализа [21] (таблица 1).

Таблица 1. Температура стеклования композиций ПАА.

Модификатор	Температура стеклования образцов (T_g , °C) при содержании модификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА					
	10	15	20	25	30	50
Сорбит	163	149	114	108	107	104
Ксилит	128	119	112	109	106	97
МА	136	132	131	126	120	135

T_g композиций, содержащих до 10 м.ч. добавок, были определены методом ДСК [22] (таблица 2).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что введение модификаторов существенно снижает T_g ПАА, причем минимальные значения T_g получены при содержании сорбита и ксилита 50 м.ч. на 100 м.ч. ПАА. При модификации полиакриламида

малеиновым ангидридом наблюдается экстремум при содержании МА 30 м.ч. на 100 м.ч. ПАА.

Таблица 2. Температура стеклования композиций ПАА.

Показатель	МА, масс.ч.		Сорбит, масс.ч.		Ксилит, масс.ч.		Чистый ПАА
	5	10	5	10	5	10	
Температура стеклования (T_g , °C)	124,2	120,0	187,4	123,7	190,7	122,8	190,8

Представленные результаты по введению 5–10 м.ч. указанных веществ свидетельствуют о возможности снижения температуры стеклования ПАА на 65–67°C и, как следствие, позволяют использовать малеиновый ангидрид, сорбит и ксилит в качестве пластификаторов полиакриламида с последующим получением материалов и изделий на основе приведенных композиций.

Оптимальные количества пластификаторов – МА и ксилита – находятся в диапазоне от 10 до 30 м.ч. Нижняя граница диапазона обусловлена трудностью получения однородных монолитных образцов при прессовании.

Оптимальный диапазон содержания сорбита – от 20 до 30 м.ч. Меньшее количество, исходя из результатов (таблица 1), не приводит к значительному снижению температуры стеклования.

Верхняя граница диапазона для всех исследованных веществ – 30 м.ч. – обусловлена снижением эффективности пластификации при более высоких содержаниях добавок (таблица 3).

Таблица 3. Сравнение эффективности пластификации в различных диапазонах содержания.

Диапазон изменения содержания пластификатора, м.ч.	Пластификатор		
	Сорбит	Ксилит	МА
10–30	–56	–22	–16
30–50	–3	–9	+15

Знак "–" указывает на снижение T_g при переходе от образца с меньшим к образцу с большим содержанием пластификатора, знак "+" указывает на увеличение T_g при аналогичном переходе.

Заключение

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что малеиновый ангидрид, сорбит и ксилит могут быть использованы в качестве пластификаторов для полиакриламида, так как способствуют снижению температуры стеклования данного полимера, совместимы с полимером и при этом не изменяют его химическую структуру. Процесс имидизации при использовании малеинового ангидрида начинается при более низких температурах, что ограничивает возможность использования данного пластификатора для формования изделий при температурах, близких к 150°C. При этом сорбит и ксилит, введенные в количестве 10 масс.ч., не вызывают протекания реакции имидизации при температуре 150°C и давлении 5 МПа. Формование изделий при температурах, близких к 200°C, приводит к образованию пространственно-сшитой структуры за счёт вторично-амидных межмолекулярных мостиков. Сорбит и ксилит являются более подходящими пластификаторами для полиакриламида, чем малеиновый ангидрид.

Литература

- Nadakavukaren A., Caravanas J. Our global environment: A health perspective. – Waveland Press, 2020.
- Bai B., Zhou J., Yin M.A Comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // Petroleum exploration and development. – 2015. – V. 42. – №4. – P. 525–532.
- Yao C., Enhanced oil recovery using micron-size polyacrylamide elastic microspheres: underlying mechanisms and displacement experiments // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – №43. – P. 10925–10934.
- Gou S., Novel biodegradable graft-modified water-soluble copolymer using acrylamide and konjac glucomannan for enhanced oil recovery // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56. – №4. – P. 942–951.

- Ahmad H.M., Kamal M.S., Al-Harathi M.A. High molecular weight copolymers as rheology modifier and fluid loss additive for water-based drilling fluids // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 252. – P. 133–143.
- Sikes C.S., Hochwalt M.A., Sikes T.D. Amino acid, carbohydrate and acrylamide polymers useful as flocculants in agricultural and industrial settings : Pat. 9994767 USA. – 2018.
- Laskar R.A., Induced mutation analysis with biochemical and molecular characterization of high yielding lentil mutant lines // International journal of biological macromolecules. – 2018. – V. 109. – P. 167–179.
- Mukhopadhyay P. pH sensitive N-succinyl chitosan grafted polyacrylamide hydrogel for oral insulin delivery // Carbohydrate polymers. – 2014. – V. 112. – P. 627–637.
- Du J. Hemicellulose isolated from waste liquor of viscose fiber mill for preparation of polyacrylamide-hemicellulose hybrid films // International journal of biological macromolecules. – 2018. – V. 108. – P. 1255–1260.
- Tangri A. Polyacrilamide based hydrogels: Synthesis, Characterization and applications // International Journal of Pharmaceutical, Chemical & Biological Sciences. – 2014. – V. 4. – №4. – P. 951–959.
- Tan H. A Simple and environment-friendly approach for synthesizing macroporous polymers from aqueous foams // Journal of colloid and interface science. – 2018. – V. 509. – P. 209–218.
- Dmitriev I. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide crosslinked with glutaraldehyde // Materials Today Communications. – 2015. – V. 4. – P. 93–100.
- Feng H. Poly(acrylamide)-MWNTs hybrid hydrogel with extremely high mechanical strength // Open Chemistry. – 2016. – V. 14. – №1. – P. 150–157.
- Shatat R.S., Niazi S.K., Ariffin A. Synthesis and Characterization of Different Molecular Weights Polyacrylamide // IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2017. – P. 67–73.
- Зимагулова Л.А., Сидоров Ю.Д., Василенко С.В., Поливанов М.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №23. – С. 67–69.
- Anikeeva A.N., Zarubinskii G.M., Danilov S.N. Xylitol and its derivatives // Russian Chemical Reviews. – 1976. – V. 45. – №1. – P. 43.
- Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Панаматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: Учеб. справ. пособие. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
- Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. – 2011. – №12. – С. 19–22.
- Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., El-Ghazawy R.A., Noor El-Din M.R., El-sharaky E.A. Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants // Egyptian Journal of Petroleum. – 2013. – V. 22. – №4. – P. 531–538.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
- Литосов Г.Э., Дворко И.М., Муравский А.А., Чистяков Н.А. Исследование свойств композиций полиакриламида методами термического анализа // Сб. тезисов VIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки», СПбГТИ(ТУ), СПб.: изд-во СПбГТИ(ТУ), 2019. – С. 192.
- Литосов Г.Э., Дворко И.М. Исследование свойств композиций полиакриламида методом дифференциально сканирующей калориметрии // Материалы научной конференции "Традиции и Инновации", посвященной 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – С. 116.

Синтез *m*-, *o*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиаминов и их окислительная полимеризация

Synthesis of *m*-, *o*-nitro-benzylidene-*m*-phenylenediamines and their oxidative polymerization

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ², А.В. ОРЛОВ³

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV², A.V. ORLOV³

¹ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

¹Kabardino-Balkar State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush State University, Magas, Russia

² A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Конденсацией *m*-, *o*-нитробензальдегида и *m*-фенилендиамина синтезированы новые бензилиденфенилендиамины, содержащие азометиновые группы. Строение полученных бензилиденфенилендиаминов было подтверждено спектральными методами и элементным анализом. Обнаружено, что при облучении бензилиденфенилендиаминов УФ-светом проявляются люминесцентные свойства. Синтезированные бензилиденфенилендиамины способны к окислительной полимеризации с образованием полимеров с сопряженными системами. Изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации бензилиденфенилендиаминов. Установлено, что полученные полибензилиденфенилендиамины обладают заметной термостойкостью и электропроводностью.

Ключевые слова: бензилиденфенилендиамины, синтез, *m*-фенилендиамин, замещенные бензальдегиды, структура, свойства, полимеризация, термостойкость, электропроводность

New benzylidenphenylenediamines containing azomethine groups were synthesized by condensation of *m*-, *o*-nitrobenzaldehyde and *m*-phenylenediamine. The structure of the obtained benzylidene-phenylenediamines was confirmed by spectral methods and elemental analysis. It was found that benzylidenephenylenediamines irradiated with UV light exhibit luminescent properties. The synthesized benzylidenephenylenediamines are capable of oxidative polymerization to form polymers with conjugated systems. The effects of various factors on the polymerization of benzylidenephenylenediamines were studied. It was established that the obtained polybenzylidenephenylenediamines have noticeable heat resistance and electrical conductivity.

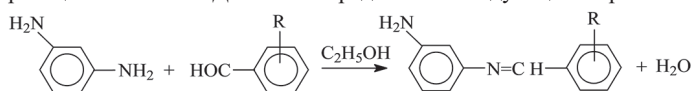
Keywords: benzylidenephenylenediamines, synthesis, *m*-phenylenediamine, substituted benzaldehydes, structure, properties, polymerization, heat resistance, electrical conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-29-32

Открытие полисопряженных полимеров произошло достаточно давно, но интерес к ним с каждым годом только возрастает. Это связано с комплексом свойств, которыми данные соединения обладают [1]. При этом значение и перспективность применения полисопряженных полимеров в различных областях науки и техники (электроника [2], медицина [3], антикоррозионные покрытия [4], катализ [5]) демонстрирует, что потенциал этого класса соединений далеко не исчерпан. Поэтому вопрос поиска новых мономерных структур и полимеров на их основе с сопряженными системами, обладающих специальными свойствами (высокая люминесценция, повышенная электропроводность, растворимость в органических растворителях), представляется весьма перспективным и актуальным.

Целью настоящей работы является разработка препаративного метода синтеза новых бензилиденфенилендиаминов (БФДА) низкотемпературной конденсацией *m*-фенилендиамина с нитрозамещенными бензальдегидами, способных к окислительной полимеризации, и исследование свойств полученных продуктов.

Новые БФДА синтезировали при температуре 20°C в среде этилового спирта конденсацией *m*-фенилендиамина и *m*-, *o*-нитробензальдегида при их стехиометрическом соотношении 1,1:1, соответственно. При этом продолжительность реакции составляла 1,5–2 ч. БФДА получались с количественными выходами. Схему реакции синтеза БФДА можно представить следующим образом:



где R = *m*-NO₂; *o*-NO₂.

Полученные БФДА представляли собой кристаллические вещества оранжевого и желтого цвета, плавкие и растворимые в органических растворителях (дихлорэтан, ацетон, диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (МП)).

Поли-*m*-нитробензилиден-*m*-фенилендиамин получали несколькими способами: 1) процесс окислительной полимеризации проводили в 4М растворе H₂SO₄ с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈ при соотношении мономера и инициатора (1:1,25). Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов; 2) процесс проводили в 1,2-дихлорэтаноле с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈, предварительно растворенного в 1М растворе HCl. Соотношение мономера и инициатора составляло 1:1,25. Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов; 3) синтез проводили в толуоле с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈, предварительно растворенного в 1М растворе HCl. Соотношение мономера и инициатора составляло 1:1,25. Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr. Спектры – ЯМР (¹H – 300 МГц, ДМСО) записывали на приборе MSL-300.

Оценку люминесцентных свойств синтезированных БФДА проводили на КР-спектрометре ДФС-24 (ЛОМО). Элементный анализ выполнен на CHNOS-анализаторе Elementar Vario EL-III, погрешность определения 0,1%.

Термический анализ полученных полибензилиденфенилендиаминов (поли-БФДА) проводили на приборе TGA/DSC фирмы

Labsys в динамическом режиме нагревания. Анализ проводили в температурном интервале от 20 до 800°C, среда – воздух. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al_2O_3 .

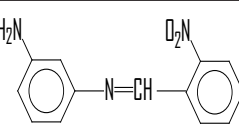
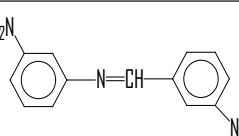
Измерение электропроводности проводили на прессованных таблетках, полученных на основе порошков полимеров.

Приведенную вязкость синтезированных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелодде при температуре 20°C.

Размер частиц полимеров и их распределение определяли на универсальном лазерном приборе ANALYSETTE 22 NanoTec, который позволяет проводить измерения в диапазоне 0,01–2100 мкм.

Полученные в работе БФДА представляли собой порошки желтого и оранжевого цвета, растворимые в органических (дихлорэтан, ацетон, хлороформ, ДМАА, МП) растворителях (табл. 1).

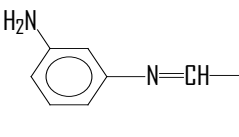
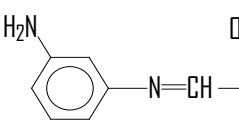
Таблица 1. Некоторые свойства БФДА.

№	Формула соединения	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Внеш. вид
1		73±2	81	
2		170±2	78	

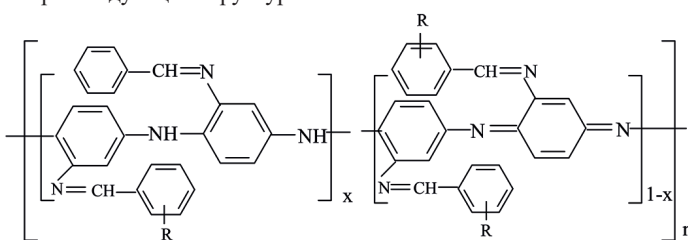
Строение полученных БФДА подтверждали с помощью элементного анализа и при помощи ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Во всех спектрах обнаружены соответствующие характеристические полосы (табл. 2). Кроме того, элементный анализ показал значения, близкие к расчетным (табл. 2).

Синтезированные БФДА содержат азометиновые $-\text{C}=\text{N}-$ связи и нитрогруппы, которые находятся в сопряжении с ароматическими кольцами, что определяет их окрашенные цвета. Наличие яркой окраски у БФДА позволило предположить, что полученные соединения могут обладать люминесцентными свойствами. Как показали исследования, при облучении полученных БФДА УФ-светом наблюдается их свечение, т.е. соединения проявляют люминесцентные свойства (табл. 2). Такое поведение БФДА обусловлено наличием в данных соединениях хромофорных групп – азометиновой и нитрогруппы, π -электроны которых при облучении могут переходить в возбужденное состояние. Такое состояние приводит к переходу их на другой энергетический уровень, который сопровождается флуоресценцией. При этом обнаружено, что интенсивность свечения и длина волны люминесценции зависят от положения нитрогруппы в исходном бензальдегиде, используемом при синтезе БФДА. Кроме того, на конформацию бензольных колец относительно азометиновой связи заметное влияние оказывает положение нитрогруппы. Очевидно, в зависимости от использованного бензальдегида происходит изменение компланарности молекул БФДА, т.е. изменение длины сопряженной структуры, которая определяет способность соединений к люминесценции. В частности, по интенсивности свечения *o*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамин превосходит *m*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамин.

Таблица 2. Результаты спектральных исследований БФДА и их элементный анализ.

№	Формула соединения	Элементный состав, %			Хим. сдвиги ^1H -ЯМР спектров, м.д.			ИК, KBr, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{в.}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{л.}}, \text{нм}$
		C	H	N	$-\text{CH}=\text{N}-$	Ar	$-\text{NH}_2$			
1		64,69	4,76	16,94	8,4	6,5–8,0	3,6	1616	343	735
2		64,69	4,76	16,94	8,5	6,6–8,0	3,5	1608	342	385

Полученные БФДА содержат незамещенную аминогруппу, по отношению к которой пара-положение свободно. Это позволяет использовать их в качестве мономеров для окислительной полимеризации [6, 7]. В связи с этим, в работе окислительной химической полимеризацией БФДА получены новые полисопряженные полимеры следующей структуры:



где $\text{R} = m\text{-NO}_2; o\text{-NO}_2$.

Обнаружено, что в процессе окислительной полимеризации БФДА продукты выпадали в осадок (табл. 3). Осадок представлял собой почти черный порошок. Такой цвет поли-БФДА обусловлен тем, что образующийся продукт является допированным соединением. Для дедопирования продукт выдерживали в течение 24 ч в 3%-м аммиачном растворе. Затем поли-БФДА промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при температуре 40–60°C в вакууме до постоянной массы. Полученные полимеры после дедопирования представляли собой порошки коричневого цвета (табл. 3). В свою очередь, строение полимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1), где были обнаружены соответствующие полосы [8], которые подтверждают структуру полученных поли-БФДА. Например, в области 1620–1614 cm^{-1} обнаружена полоса, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ основной цепи и боковой азометиновой группе; в области 845–807 cm^{-1} – полоса, отвечающая 4,4'-замещенному ароматическому кольцу; 734–677 cm^{-1} (плечо) отвечает монозамещенному ароматическому кольцу; полоса 845 cm^{-1} соответствует $-\text{NO}_2$ группе.

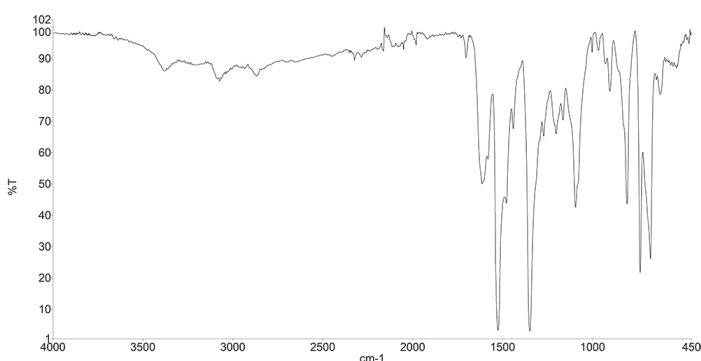


Рис. 1. ИК-спектр поли-*m*-нитробензилиден-*m*-фенилендиамина.

Для определения влияния различных факторов на окислительную полимеризацию *m*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамина был проведен процесс синтеза различными методами: межфазная полимеризация, полимеризация в растворе кислоты, в диметилацетамиде (ДМАА) и 1,2-дихлорэтано. При этом изучено влияние концентрации реагентов, их соотношения, температуры и продол-

Таблица 3. Свойства синтезированных поли-БФДА

Полимеры	Внешний вид	$T_{пл}$, °C	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Растворимость
поли- <i>м</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин (допир) после дедопир.	черный порошок, после дедопирования коричне. порошок	245–250	80	0,21	ДМАА; CCl ₄ ; МП; 1,2-ДХЭ
					ДМАА; ДМСО; CCl ₄ ; 1,2-ДХЭ
поли- <i>о</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	черный порошок, после дедопирования темно-коричн. порошок	180–187	82	0,18	ДМАА; конц. H ₂ SO ₄

жительности реакции на выход и вязкость поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина. Методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура полученного полимера в зависимости от условий синтеза. Обнаружено, что рост цепи полученного полимера осуществляется путем C–N-присоединения в пара-положении фенильных колец по отношению к азоту.

В процессе полимеризации, независимо от реакционной среды, имело место образование черного осадка полимера. При этом в качестве окислителя использовали (NH₄)₂S₂O₈ как наиболее используемый и оптимальный инициатор [8–11].

Синтезированные полимеры представляли собой порошки черного цвета, растворимые в серной кислоте. Приведенная вязкость синтезированных полимеров составляла 0,18–0,21 дл/г. При этом способ получения полимера и время полимеризации влияли на выход и вязкость продукта.

Для синтеза поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина выбор раствора H₂SO₄ не случаен. Это связано с тем, что *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин, являясь более слабым основанием, образует растворимые соли только с H₂SO₄. Окислительную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили в 4М растворе H₂SO₄ (как наиболее мягкое условие). В концентрированной H₂SO₄ продукт получается менее низкомолекулярный. Кроме того, обнаружено, что в концентрированной H₂SO₄ реакция полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина имеет значительный индукционный период. Такая зависимость скорости реакции от концентрации кислоты характерна для ароматических аминов [12].

Минимальную концентрацию кислоты – 4М, при которой *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется, нашли методом разбавления. Агрессивность серной кислоты при таких условиях достаточно низкая. Подобное влияние концентрации серной кислоты обнаружили авторы в работе [12] в процессе полимеризации анилина. Ниже этой концентрации мономер терял растворимость. В таблице 4 приведены условия проведения окислительной полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина в 4М растворе H₂SO₄.

Таблица 4. Полимеризация *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина в растворе H₂SO₄.

τ , ч	[Мономер], моль/л	[Окислитель], моль/л	[Кислота], моль/л	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г
3–4	0,1	0,08	4,0	29	0,10
		0,10		34	0,13
3–4	0,05	0,125	4,0	22	0,10
	0,10			40	0,18
	0,15			40	0,14
	0,20			33	0,12
3–4	0,1	0,13	4,0	39	0,18
		0,15		38	0,17
		0,2		35	0,16

Как видно из таблицы, оптимальная концентрация мономера составляет 0,1 моль/л и молярное соотношение мономер/окислитель = 1/1,25. При растворении мономера раствор окрашивался в желтый цвет. После добавления окислителя к раствору мономера реакционная смесь начинает темнеть с зеленоватым оттенком, который впоследствии становится черным. В отличие от полимеризации анилина, можно констатировать, что процесс полимеризации происходит значительно дольше и без стадии образования синего раствора.

Следует отметить, что в ходе реакции атом азота аминогруппы мономера находится в кватернизированной форме, т.е. поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин образуется в солевой форме с

противоионом SO₃H. Полученный поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин представляет собой черный порошок в допированной серной кислотой форме. После нейтрализации полимера в 3% растворе аммиака продукт становится коричневым и растворяется, в отличие от допированного в ДМАА и МП.

Как видно из табл. 4, вязкость и выход полученного полимера на основе *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина зависит от концентрации мономера. При этом оптимальным значением концентрации мономера является 0,1 моль/л. Такое поведение мономера обусловлено тем, что *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин плохо растворяется при увеличении его концентрации, а при низких концентрациях его реакционная способность (скорость окисления) снижается. Изменение концентрации окислителя, т.е. изменение молярного соотношения мономер/окислитель, также сопровождается изменением выхода и вязкости продукта. При этом зависимость выхода полимера и вязкости полимера от концентрации окислителя имеет экстремальный характер с максимумом в области молярных соотношений [окислитель]:[мономер] от 1,25 до 1,50. Однако изменение различных факторов (продолжительность реакции, концентрация окислителя и мономера) не приводит к существенному повышению вязкости и выхода полимера. Такую же проблему обнаружили авторы [6] при окислительной полимеризации дифениламина, для решения которой они использовали межфазную полимеризацию. Учитывая достоинства данного метода и опыт применения авторами [6] межфазной полимеризации ароматических аминов, в настоящей работе нами использован данный способ для окислительной полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина (табл. 5). При этом выбор органического растворителя был не сложным, т.к. синтезированный *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется в толуоле, дихлорэтане. Поэтому межфазную окислительную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили в системе раствор мономера в толуоле/водный раствор окислителя (NH₄)₂S₂O₈) и HCl в объемном соотношении 1:1. Межфазную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили при концентрации мономера 0,1 моль/л. При этом соотношение мономер/окислитель составляло 1/1,25 и HCl/мономер = 5/1, а отношение объемов органическая/водная фаза – 1/1. В процессе полимеризации наблюдали потемнение раствора с зеленоватым оттенком. Через 30–40 минут смесь превратилась в густую темную массу. Процесс полимеризации закончили через 4–6 ч. После выделения продукта полученный полимер был черного цвета, а после нейтрализации 3%-ным раствором аммиака перешел в коричневый цвет.

Таблица 5. Межфазная полимеризация *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина.

τ , ч	[Мономер], моль/л	[Окислитель], моль/л	[Кислота], моль/л	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г
толуол/водный раствор					
0,25	0,1	0,125	1,0	28	0,10
1,5	0,1	0,125	1,0	28	0,12
4,0	0,1	0,125	1,0	30	0,13
6,0	0,1	0,125	1,0	58	0,21
дихлорэтан/водный раствор					
4–6	0,1	0,125	1,0	40	0,12

В процессе получения поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина полимер с более высокими молекулярными характеристиками и с наибольшим выходом получался при проведении межфазной полимеризации в системе толуол/водный раствор в течение 5–6 ч. Замена толуола на дихлорэтан не привела к заметному увеличению молекулярной массы и выхода полимера (табл. 5).

Важно отметить, что увеличение температуры процесса окислительной полимеризации (во всех случаях) выше +10°C ведет к резкому понижению как выхода, так и вязкости раствора полимера за счет роста доли растворимой низкомолекулярной фракции.

По данным лазерных измерений, порошки полученных полимеров обладают рыхлой глобулярной структурой. При этом размеры частиц поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин составляли D_{50} менее 100 мкм, а для поли-*о*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин частицы полимера разделились на две фракции, в первой фракции D_{50} менее 15 мкм, а размер частиц полимера второй фракции D_{50} менее 100 мкм. Очевидно, такое поведение поли-*м*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин обусловлено тем, что для межмолекулярного взаимодействия нитрогруппа, находящаяся в *м*-положении, находится в более выгодной ситуации. Это дает возможность образовывать более крупные частицы.

В работе проведены исследования термических свойств синтезированных поли-БФДА (табл. 6).

Таблица 6. Результаты ТГА поли-БФДА.

Соединение	Δm , %			Интервал разложения, °C	T_m , °C		
	5	10	50				
поли- <i>о</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	200	310	520	120–210 350–480 460–600	180	416	560
поли- <i>м</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	240	350	520	100–200 320–450 460–590	148	421	555

Как видно из таблицы, температура начала разложения T_n поли-*о*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин 120°C, а у поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин – 100°C, т.е. данные полимеры обладают относительно невысокой термостабильностью. Невысокая термостабильность поли-БФДА в сравнении с полианилином [13] связана с наличием в структуре макромолекул боковых нитрогрупп. При анализе термограмм полимеров обнаружено монотонное снижение массы с ростом температуры. На термограммах полученных полимеров обнаружили три стадии разложения, характеризующие начало изменения (снижения) массы образца полимеров (табл. 6). Разложение для данных полимеров наиболее интенсивно проходит в области температур от 416°C и выше, о чем свидетельствуют характерные пики на термограммах с максимумом при $T_m \sim$ от 416 до 421°C. При повышении температуры до 580°C происходит практически полное разложение полимеров. Интенсивное разложение полимеров при высоких температурах (416°C и выше) связано с разрывом C–C связей макромолекулярной цепи, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. В частности, 10% потеря массы у поли-*о*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин наблюдается при температуре 310°C, а у поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин – при 350°C. Очевидно, невысокие значения термостойкости данных полимеров обусловлены наличием нитрогрупп в их макромолекулах, которые имеют низкую устойчивость к действию высоких температур.

Следует отметить, что термические свойства допированного и дедопированного поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин заметно отличаются. В частности, процесс разложения допированного поли-БФДА происходит в две стадии с максимумами при температурах 345 и 571°C. В случае дедопированного поли-БФДА процесс разложения полимера происходит существенно медленнее и дольше в одну стадию с максимумом при температуре 577°C. Такое различие в термическом поведении образцов (допированного и дедопированного полимера) связано с тем, что при дедопировании происходит нейтрализация солевой формы макромолекулы поли-БФДА с противоионом SO_3H . В свою очередь, SO_3H достаточно неустойчив при действии высоких температур, что и наблюдается при оценке термостойкости допированного полимера.

Термический анализ поли-*м*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин после очистки его от менее низкомолекулярных фракций показал, что полимер по температурным характеристикам превосходит допированный и дедопированный образцы. В частности, после очистки температура 10% потери массы для данного полимера 375°C, что на 13 градусов выше, чем у дедопированного образца.

Получение допированных форм поли-БФДА и оценка их электропроводности показывает, что данные полимеры являются электропроводящими. При этом значение электропроводности солевых (допированных) форм поли-БФДА, полученных непосредственно в ходе синтеза в 4М растворе H_2SO_4 , при комнатной температуре составляет 10^{-2} – 10^{-1} См/см. Эти значения электропроводности данных полимеров соизмеримы с электропроводностью эмеральдиновой формы полианилина – 10^{-2} См/см [14].

Таким образом, получены новые БФДА на основе *м*-, *о*-нитро-бензальдегидов и *м*-фенилендиамин, способные к окислительной полимеризации. Строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом и спектральными методами. Полученные БФДА при их облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства. Показано, что окислительная полимеризация БФДА приводит к получению полимеров с сопряженными связями, характеризующихся повышенной электропроводностью и невысокой термостабильностью. Наличие электропроводности у поли-БФДА позволяет предположить возможность использования их в различных электротехнических устройствах.

Работа выполнена в рамках ГЗ №4.5516.217/БЧ.

Литература

- Боева Ж.А., Сергеев В.Г. Полианилин: синтез, свойства и применение // Высокомолек. соед. Серия С. 2014. Т.56. №1. С. 153–164.
- Liu G., Chen Y., Li R.-W., Zhang B., Kang E.-T., Wang C., Zhuang X. Resistance-Switchable Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics // ChemElectroChem. 2014. Vol.1. №3. P. 514–519.
- Сапурина И.Ю., Иванова М.В., Иванова В.Т. и др. Полианилин и его композиты в качестве сорбентов вирусов гриппа // Высокомолек. соед. Серия А. 2014. Т.56. №4. С. 389–398.
- Степин С.Н., Ситнов С.А., Толстошеева С.И., Михеев С.П. Применение полианилина в области защиты от коррозии // Практика противокоррозионной защиты. 2014. Т.74. Вып.4. С.44–56.
- Забродский А.Г., Компан М.Е., Малышкин В.Г., Сапурина И.Ю. Полианилин на углеродной основе как анодный катализатор – путь к созданию бесплатиновых топливных элементов // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32. Вып.17. С. 50–59.
- Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. Окислительная полимеризация дифениламина. Методы синтеза, структура полимеров // Высокомолек. соед. Серия Б. 2006. Т.48. №1. С. 126–130.
- Биглова Ю.Н., Салихов Р.Б., Абдрахманов И.Б., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н., Мустафин А.Г. Получение и исследование растворимых функционализированных полианилинов // Физика твердого тела. 2017. Т.59. Вып. 6. С. 1228–1233.
- Melad O. Synthesis and Characterization of Polyaniline at Different Temperatures // Research J. of Pharmaceutical, Biological and Chem. Sci. 2015. Vol.6. №4. P. 419–426.
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В. Методы синтеза и новые направления применения полианилина и полипиррола // Пластические массы. 2014. №9–10. С. 21–28.
- Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-2(акриламида-2-метил-1-пропан)сульфоно-вой кислоты // Электрохимия. 2004. Т.40. №3. С. 339–345.
- Шишов М.А., Мошников В.А., Сапурина И.Ю. Получение слоев полианилина контролируемой толщины и морфологии методом in situ полимеризации // Журнал прикл. химии. 2013. Т.86. №1. С. 56–67.
- Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. // Polymer. 1994. Vol.35. №14. P. 2915–2936.
- Sapulina I., Stejskal J. Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol.82. P. 256–275.
- Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Бабаян В., Казанцева Н.Е. Электропроводящий полианилин – молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами // Физика твердого тела. 2012. Т.54. Вып.12. С. 2275–2281.

Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки

The application of modified mixture rule for description of modulus of elasticity of nanocomposites poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes

Л.Б. АТЛУХАНОВА¹, Г.В. КОЗЛОВ², И.В. ДОЛБИН²

L.B. ATLUKHANOVA¹, G.V. KOZLOV², I.V. DOLBIN²

¹ ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный медицинский университет», г. Махачкала, РД, Россия

² ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, КБР, Россия

¹ Dagestan State Medical University, Makhachkala, RD, Russian Federation

² Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, KBR, Russian Federation

i_dolbin@mail.ru

Показано, что простое правило смесей корректно описывает модуль упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, если используются не номинальные, а реальные характеристики нанонаполнителя. Указанные характеристики определяются структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Основной вклад в жесткость нанокомпозитов вносит фактор эффективной длины (аспектного отношения) углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, правило смесей, ориентация, эффективная длина, степень усиления

It is shown that the simple rule of mixtures describes correctly the elastic modulus of polymer/carbon nanotubes nanocomposites, if the real characteristics of the nanofill are used instead of the nominal ones. These characteristics are determined by the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix. The factor of effective length (aspect ratio) of carbon nanotubes pays the main contribution to nanocomposites stiffness.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, mixtures rule, orientation, effective length, reinforcement degree

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-33-35

Введение

Одной из наиболее широко применяемых моделей для описания модуля упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является модифицированное правило смесей [1]:

$$E_n = (\eta_0 E_{\text{УНТ}} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (1)$$

где E_n , $E_{\text{УНТ}}$ и E_m – модули упругости нанокомпозита, углеродных нанотрубок и матричного полимера, соответственно, η_0 – фактор эффективности углеродных нанотрубок, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя.

В общем случае считается, что фактор η_0 является произведением двух параметров: $\eta_{\text{ор}}$ и $\eta_{\text{л}}$, которые отражают влияние ориентации и длины углеродных нанотрубок, соответственно [2]. Как правило, степень влияния указанных факторов достаточно трудно разделить [2], хотя было показано, что для пленочных образцов нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки величина $\eta_{\text{ор}}$ близка к 0,38, и затем обычно принимается $\eta_0 \approx \eta_{\text{ор}} = 0,38$ [3]. Исходя из сказанного выше, уравнение (1) предполагает, что E_n должен быть линейной функцией φ_n . Однако в настоящее время хорошо известно [2], что при малых содержаниях углеродных нанотрубок ($\varphi_n < 0,01$) зависимость $E_n(\varphi_n)$ имеет экстремальный характер, что не согласуется со стандартным правилом смесей или уравнением (1). Шеффер и др. [4] предположили, что величина E_n контролируется структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита. Однако авторы [4] не привели каких-либо доказательств в пользу своего предположения и не дали количественной идентификации предполагаемой структуры углеродных нанотрубок.

Исследование структурного состояния углеродных нанотрубок в разных средах (растворах, суспензиях, полимерных матрицах) с помощью современных экспериментальных методов (рассеяния

рентгеновских лучей в ультрамалых углах, рассеяния нейтронов и т.п.) обнаружило, что для этого класса нанонаполнителей характерно образование кластеров (кольцеобразных формирований), которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [4–6]. Это обстоятельство позволяет использовать для описания структуры и свойств таких кластеров хорошо развитые и апробированные методы физической химии полимеров, включая фрактальную физическую химию [7].

Исходя из сказанного выше, целью настоящего сообщения является количественная трактовка структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита и ее влияния на модуль упругости этих наноматериалов в рамках модифицированного правила смесей на примере нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки [2].

Эксперимент

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр $16,6 \pm 3,9$ нм и длину $1,20 \pm 0,6$ мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в исследуемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0,065–1,30 масс.% [2].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером $10 \times 2,5$ мм [2].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3}$ с⁻¹ [2].

Результаты и обсуждение

В первом приближении структуру кластеров (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок можно охарактеризовать их радиусом $R_{УНТ}$, который определяется с помощью уравнения [8]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11[158\phi_H(R_{УНТ}^2 - 0,022)]^{1,7}, \quad (2)$$

где отношение E_H/E_M принято называть степенью усиления нанокомпозита, величина ϕ_H принята по данным работы [2], а значения $R_{УНТ}$ получены в микрометрах.

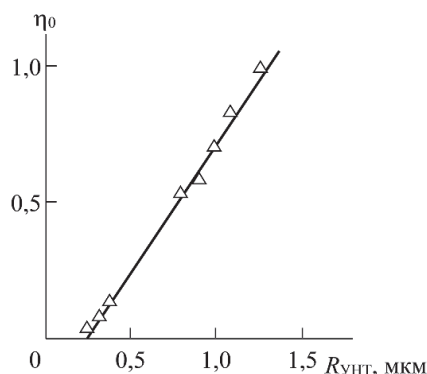


Рис. 1. Зависимость фактора эффективности углеродных нанотрубок η_0 от радиуса их кластеров $R_{УНТ}$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

На рис. 1 приведена зависимость фактора эффективности η_0 , рассчитанного согласно уравнению (1) при условии $E_{УНТ} = 800$ ГПа и $E_M = 0,7$ ГПа [2], от величины $R_{УНТ}$. Как можно видеть, повышение $R_{УНТ}$ приводит к линейному росту η_0 практически во всем интервале его вариации ($\eta_0 = 0-1$ [1]), что аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\eta_0 = 0,88(R_{УНТ} - 0,19), \quad (3)$$

где $R_{УНТ}$ вновь дается в мкм.

По очевидным причинам величина $R_{УНТ}$ не может принимать нулевые значения, и условие $\eta_0 = 0$ достигается при $R_{УНТ} = 0,190$ мкм, который соответствует критическому значению $R_{УНТ}^{кр}$ для начала образования «замкнутых» кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок согласно критерию [9]:

$$R_{УНТ}^{кр} = \frac{L_{УНТ}}{2\pi}, \quad (4)$$

где $L_{УНТ}$ – длина углеродной нанотрубки.

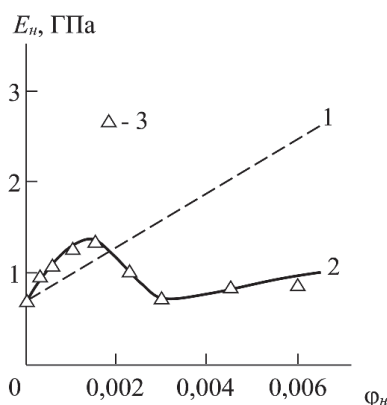


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно модифицированному правилу смесей при $\eta_0 = 0,38 = \text{const}$ (1) и определении η_0 согласно формуле (3) (2) и полученных экспериментально (3) зависимостей модуля упругости E_H от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_H для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

На рис. 2 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанных теоретически согласно уравнению (1) при двух условиях $\eta_0 = \text{const} = 0,38$ [1] и $\eta_0 = \text{variant}$ согласно формуле (3) зависимостей $E_H(\phi_H)$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Как следует из этого сравнения, первый вариант расчета E_H по уравнению (1), т.е. $\eta_0 = \text{const}$, не соответствует экспериментальным данным ни качественно (не отражает экстремального характера зависимости), ни количественно, тогда как введение переменного фактора эффективности η_0 , который является функцией структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице, дает хорошее соответствие те-

ории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~5%). Следовательно, данные рис. 1 подтверждают два важных постулата: зависимость модуля упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице и корректность моделирования указанной структуры как кольцеобразных формирований.

Рассмотрим физические основы зависимости $E_H(R_{УНТ})$ в рамках модифицированного правила смесей. Как отмечалось выше, фактор эффективности η_0 можно представить как произведение [2]:

$$\eta_0 = \eta_{ор} \eta_L, \quad (5)$$

где $\eta_{ор}$ и η_L – факторы, отражающие влияние ориентации и эффективной длины углеродных нанотрубок.

Величину $\eta_{ор}$ следует принять постоянной и равной ~0,38 или 3/8 [1, 2]. При моделировании кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков справедливо следующее соотношение [10]:

$$R_{УНТ}^2 = \frac{L_{УНТ}A}{6}, \quad (6)$$

где A – длина «участка жесткости» кольцеобразного формирования нанотрубок, который является аналогом сегмента Куна в случае макромолекулярных клубков.

На рис. 3 приведена зависимость фактора эффективности длины η_L , рассчитанного согласно уравнениям (1) и (5) при условии $\eta_0 = 0,38$, от длины «участка жесткости» A для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и следовало ожидать, наблюдается линейный рост η_L по мере повышения A , что аналитически можно выразить следующим простым уравнением:

$$\eta_L = 0,35A, \quad (7)$$

где величина A дается в мкм.

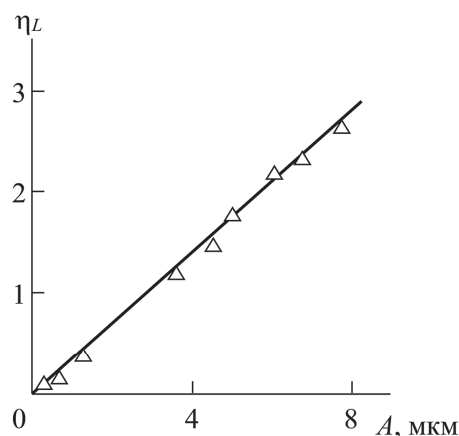


Рис. 3. Зависимость фактора эффективности длины η_L от длины «участка жесткости» A кластеров углеродных нанотрубок для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

Данные рис. 3 демонстрируют сильное влияние фактора η_L , который имеет очень большую вариацию 0,20–7,81 мкм, в силу его квадратичной зависимости от $R_{УНТ}$ (уравнение (6)).

Выводы

Следовательно, результаты настоящего сообщения показали применимость модифицированного правила смесей для описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с малым содержанием нанонаполнителя. Корректное описание в рамках правила смесей возможно только при учете реальной структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Основной вклад в изменение модуля упругости нанокомпозитов вносит фактор эффективности длины, характеризующий реальную степень анизотропии нанонаполнителя.

Литература

1. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47. №23. P. 8556–8561.

2. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // *Adv. Func. Mater.* 2006. V. 16. №12. P. 1608–1614.
 3. Shaffer M.S.P., Windle A.H. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. №11. P. 937–941.
 4. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4. №10. P. 2071–2079.
 5. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. №24. P. 8501–8517.
 6. Justice R.S., Wang D.H., Tan L.-S., Schaefer D.W. Simplified tube form factor for analysis of small-angle scattering data from carbon nanotube filled systems // *J. Appl. Crystallography*. 2007. V. 40. №4. P. 588–592.
 7. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.
 8. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. The effect of the ultrasound treatment on the structure of carbon nanotubes in polymer nanocomposites // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. V. 7. №3. P. 434–436.
 9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Description of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotube nanocomposites in the framework of percolation models // *Physics of the Solid State*. 2015. V. 57. №5. P. 974–977.
 10. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Modeling of carbon nanotubes (nanofibers) as macromolecular coils // *Russian Physics J.* 2015. V. 58. №8. P. 3–7.
-

Моделирование прочностных характеристик пенопластов

Modeling the strength characteristics of foam plastics

И.П. ПЕТРЮК

I.P. PETRYUK

ФГБОУ ВО Костромская государственная сельскохозяйственная академия, г. Кострома

Kostroma State Agricultural Academy, Kostroma

ipp2801@rambler.ru

В работе предлагаются уравнения, позволяющие рассчитать прочность при растяжении пенопластов различной природы от степени их вспенивания. Показано, что эластичные пенопласты обладают более низкими прочностными характеристиками по сравнению с жесткими. Это связано с их структурными особенностями при растяжении.

Ключевые слова: газонаполненные полимеры, пенопласты, степень пористости, моделирование свойств полимерных композитов

The paper proposes equations that allow calculation the tensile strength of foam plastics of various nature depending on the degree of foaming. It is shown that elastic foams have lower strength characteristics compared to rigid ones. This is due to their structural features in tension.

Keywords: gas filled polymers, foam plastic, degree of porosity, modeling the properties of polymeric composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-36-37

Пенопласты занимают особое положение среди других типов полимерных композиционных материалов, что объясняется, прежде всего, уникальным сочетанием их легкости с высокими звуко-, тепло- и электроизолирующими свойствами. Вместе с тем, в результате вспенивания происходит существенное снижение прочностных показателей газонаполненных пластмасс по сравнению с соответствующими монолитными пластиками.

Известно, что физико-механические свойства пенопластов зависят от размеров и формы ячеек [1–3]. Разрушение газонаполненных полимерных материалов является сложным процессом, который включает разрушение структурных элементов различных масштабов, в частности, разрыв тяжей и стенок макроячеек. Поэтому установление количественной связи между механическими свойствами и параметрами ячеистой структуры пенопластов является важной задачей при разработке пеноматериалов с заданными свойствами [1–2].

В большинстве работ в качестве основного показателя, характеризующего макроструктуру газонаполненного материала, рассматривают кажущуюся плотность пенопласта [2–5]. Однако при проектировании новых газонаполненных материалов с заданной структурой, особенно интегральных пенопластов, более удобным показателем является степень пористости пеноматериала.

Поэтому целью настоящей работы являлся анализ влияния степени пористости пенопласта на его прочностные характеристики.

На рис. 1 представлена зависимость изменения прочности пенопластов при растяжении от степени их пористости. При этом коэффициент корреляции между степенью снижения прочностных характеристик (σ/σ_0) и степенью пористости близок к 1, что говорит о зависимости, близкой к функциональной.

Как видно из представленных данных, изменение прочностных характеристик рассматриваемых газонаполненных материалов может быть достаточно надежно выражено линейной зависимостью:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1 - P) \quad (1)$$

где σ и σ_0 – разрушающее напряжение при растяжении пенопласта и монолитной полимерной композиции, составляющей основу пенопласта, соответственно; P – степень пористости пенопласта.

Следует заметить, что формула (1) может быть использована для прогнозирования прочностных характеристик жестких пенопла-

стов различной природы в достаточно широком диапазоне степени их вспенивания.

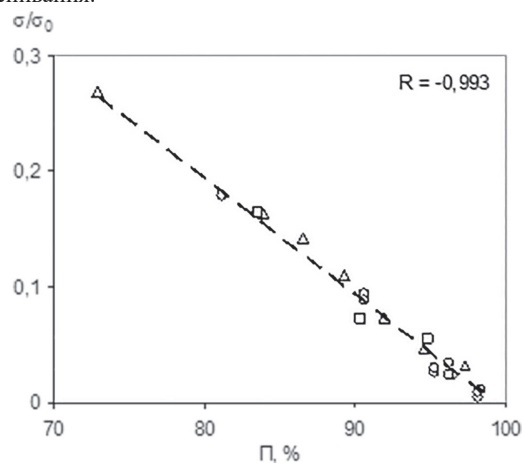


Рис. 1. Зависимость изменения прочности пенопласта σ/σ_0 от степени пористости ($\circ$ – пенополистирол; $\square$ – пенополивинилхлорид; Δ – пенополиуретан; R – коэффициент корреляции).

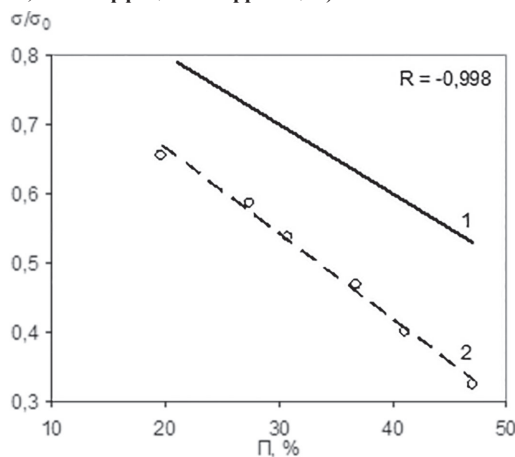


Рис. 2. Зависимость изменения прочности вспененного ДСТ-30-01 от степени пористости: 1 – теоретическая, по формуле (1); 2 – экспериментальные данные (R – коэффициент корреляции)

На рис. 2 представлена зависимость изменения прочности при растяжении вспененного бутадиен-стирольного термоэластопласта ДСТ-30-01.

Как видно из представленных данных, формула (1) не позволяет прогнозировать изменение прочностных характеристик эластичного пенопласта. Тем не менее, коэффициент корреляции между степенью снижения прочностных характеристик и степенью пористости газонаполненного термоэластопласта близок к 1, и экспериментальные данные могут быть описаны с высокой степенью точности линейной зависимостью вида:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1 - \beta \Pi), \quad (2)$$

где $\beta = 1/K_{ЭФ}$ – коэффициент, учитывающий неравномерность разрушения напряженных элементов (тяжей) эластичного пенопласта и связанное с этим уменьшение площади поперечного сечения полимерной основы, воспринимающей нагрузку при растяжении и разрыве; $K_{ЭФ}$ – эффективный коэффициент использования площади поперечного сечения напряженных элементов эластичного пенопласта при разрыве ($K_{ЭФ} = 0,78-0,86$ [2]).

Такое изменение прочностных характеристик для вспененного термоэластопласта объясняется неравномерностью распределения напряжений по тяжам и стенкам ячеек, обусловленной неоднородностью макроструктуры газонаполненного материала. В результате этого в нагруженном эластичном пенопласте возникает концентрация напряжений на одиночных тяжах или стенках.

Согласно [6], при деформациях, близких к разрывным, модель ячеистой структуры эластичного пенопласта может быть представлена в виде тяжей, которые располагаются параллельно друг другу в направлении приложения нагрузки.

Для такой системы характерно, что при приложении начальной нагрузки часть тяжей, относительная доля площади которых в сечении составляет до 10% [2], разрушается.

В итоге разрушающее напряжение воспринимается неразрушенными элементами ячеек, площадь которых в сечении меньше первоначальной, и может быть оценена коэффициентом $K_{ЭФ}$. Результат такого «уменьшения» площади поперечного сечения – более низкие прочностные характеристики эластичных пенопластов по сравнению с жесткими, что можно учесть на практике, преобразуя формулу (1) в (2) с помощью поправочного коэффициента.

Таким образом, представленные данные показывают, что, зная параметры макроструктуры пенопласта, которые влияют на его степень пористости, а также зависимость этих параметров от рецептурных и технологических факторов, можно при разработке новых газонаполненных полимерных материалов прогнозировать уровень их прочностных характеристик.

Литература

1. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. – Владимир: ВлГУ, 2003. – 176 с.
2. Дементьев А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис.... докт. техн. наук. – Москва, 1997. – 353 с.
3. Бакирова И.Н. Газонаполненные полимеры / И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. – 105 с.
4. Павлов В.А. Пенополистирол. – М.: Химия, 1973. – 240 с.
5. Пасечник М.П., Дорофеев А.А. Влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2 // Пластические массы. – 2019. – № 3–4. – С. 35–38.
6. Дементьев А.Г., Тараканов О.Г. Статистическое исследование разрушения эластичных пенополиуретанов при кратковременном нагружении // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т.(А) XXIV, № 7. – С. 1397–1405.

Добровольная сертификация полиэтиленовых труб по расчётному ресурсу износостойкости на предприятиях Группы ПОЛИПЛАСТИК

Voluntary certification of polyethylene pipes according to estimated wear resistance resource at the production plants of POLYPLASTIC Group

*B.B. КОВРИГА¹, Л.И. СОЛДАТЕНКО¹, Е.С. МАРКОВА⁴,
В.В. СЕВАСТЬЯНОВ², В.Р. ГУМЕН¹, И.В. КНЯЗЬКИНА³*

*V.V. KOVRIGA¹, L.I. SOLDATENKO¹, E.S. MARKOVA⁴,
V.V. SEVASTYANOV², V.R. GUMEN¹, I.V. KNYAZKINA³*

¹ ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО»

² ООО «Чебоксарский трубный завод»

³ ООО «Климковский трубный завод»

⁴ ООО «Трубэксперт»

¹ POLYMERTEPLO Group LLC

² Cheboksary Pipe Plant LLC

³ Klimovsk Pipe Plant LLC

⁴ Trubexpert LLC

kovriga@polyplastic.ru

Ранее предложенный показатель расчётного ресурса износостойкости [1] использован для добровольной сертификации полиэтиленовых труб для транспортировки пульпы. Разработан стандарт предприятия [2] на определение расчётного ресурса износостойкости. Проведены определения ресурса для труб различных диаметров и SDR. Показано, что расчётный ресурс износостойкости может быть увеличен в 3–4 раза путем выбора оптимальной конструкции трубы и изменения материала трубы.

Ключевые слова: расчётный ресурс износостойкости полиэтиленовых труб, гидроабразивный износ, добровольная сертификация по расчётному ресурсу износостойкости

The previously proposed indicator of the estimated wear resistance resource [1] was used for voluntary certification of polyethylene pipes for pulp transportation. The enterprise standard [2] has been developed for determining the estimated wear resistance resource. Wear resistance resource determinations for pipes of various diameters and SDR have been performed. It is shown that the estimated resource of wear resistance can be increased by 3–4 times by selecting the optimal pipe design and changing the pipe material.

Keywords: estimated resource of wear resistance of polyethylene pipes, waterjet wear, voluntary certification of the estimated wear resistance resource

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-38-40

В настоящее время выбор полиэтиленовых труб для гидротранспорта базируется на гидравлических расчётах размеров трубы и оценке износостойкости материала, из которого она изготовлена. Выбор труб по этим основаниям даёт возможность только качественного сопоставления их между собой, в то время как для проектной оценки требуется знание ресурса работы трубопровода, которое позволяет определить оптимальный ресурс и в ряде случаев продлить в 3–4 раза продолжительность эксплуатации.

Поскольку использование этих двух показателей, по нашему мнению, не позволяет применять полиэтиленовые трубы с максимальной эффективностью, в ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» разработана программа добровольной сертификации труб по показателю расчётного ресурса износостойкости. Этот показатель выражается в длине потока пульпы, которую может пропустить труба до потери работоспособности.

Этот показатель может быть полезен как для потребителей трубопроводов, поскольку его может оценить проектировщик, так и для производителей, которые имеют возможность его регулировать, изменяя геометрию трубы или заменяя материал трубопровода.

Так как для проведения добровольной сертификации необходима нормативно-техническая документация, в ООО «Группа ПОЛИ-

ПЛАСТИК» был разработан стандарт организации СТО 73011750-014-22 [2], в котором сформулированы все условия определения расчётного ресурса износостойкости. Использование показателя расчётного ресурса износостойкости позволяет эффективно выбирать трубы и использовать для гидротранспорта как напорные трубопроводы водо- и газоснабжения, так и безнапорные трубы новых конструкций.

В программе добровольной сертификации принимают участие 11 предприятий Группы ПОЛИПЛАСТИК, расположенных в России, Беларуси и Казахстане (таблица 1).

В таблице 1 представлены характеристики труб, по данным испытания которых проводилось определение расчётного ресурса износостойкости.

В стандарте организации предусмотрено, что при добровольной сертификации материалы труб подвергаются испытаниям на износ по трём методам: ГОСТ 11012, ISO 9352, DIN 52108 на закреплённом, полужакокреплённом и свободном абразиве [4–6].

Для определения расчётного ресурса необходимы данные по гидроабразивному износу. Среди международных стандартов, позволяющих оценивать износ, только один стандарт – EN 295-3 – позволяет получить данные для расчёта ресурса, поэтому в стандарте

Таблица 1. Перечень предприятий и труб, принятых для получения исходных данных износостойкости.

№	Наименование предприятия-изготовителя	Нормативно-техническая документация на трубу	Материал	Типоразмер
1	ООО «Климовский трубный завод», Московская обл., г. Подольск, Россия	ГОСТ 18599-2001	CRP100RC Hostalen, LyondellBasell	SDR17 – 110×6,6
2	АО «Завод АНД Газтрубпласт», Москва, Россия	ТУ2248-003-4853 2278-2012	PEХа	160×7,5
		ТУ2248-012-48532278-2015	PERT type 2	140×10
3	ООО «Чебоксарский трубный завод», г. Новочебоксарск, Россия	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9 Казаньоргсинтез	SDR17 – 160×9,5
4	ООО «ЮГТРУБПЛАСТ», Краснодарский край, станция Динская, Россия	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR17 – 180×10,7
5	ООО «Италсовмонт», Волгоградская область, г. Волжский, Россия	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR13,6 – 160×11,8
6	ООО «Сибгазппарат», г. Тюмень, Россия	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR17 – 225×13,4
7	ООО «Омский завод трубной изоляции», г. Омск, Россия	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR11 – 180×16,4
8	ООО «Иркутский трубный завод» Иркутская область, г. Ангарск, Россия	ГОСТ 18599-2001	H1000PC, SCG, Таиланд	SDR13,6 – 160×11,8
9	ООО «Хабаровский трубный завод», с. Ильинка, Хабаровский район, Хабаровский край, Россия	ГОСТ 18599-2001	H1000PC	SDR13,6 – 160×11,8
10	ООО «Кохановский трубный завод «Белтрубпласт», Витебская обл., Кохановский с/с, Беларусь	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR13,6 – 225×16,6
11	ТОО «Степногорский трубный завод «Арыстан», г. Нур-Султан, Казахстан	ГОСТ 18599-2001	ПЭ2НТ11-9	SDR21 – 250×11,9

предприятия предусмотрено использование этого метода с увеличением до трёх количества использованных абразивов (оребрённого, овалованного и избранного заказчиком).

Образец заполняется абразивным материалом в количестве, указанном в таблице 2, доливаётся водой до уровня (38 ± 2) мм, закрывается сверху герметичной крышкой и устанавливается на качающуюся платформу. Платформа с установленными на ней образцами совершает колебания, отклоняясь от горизонтали на $22,5^\circ$ в обе стороны. Колебания должны иметь синусоидальную форму и частоту 20 колебаний в минуту. Износ происходит при движении абразива в продольном направлении. Образец испытывается на протяжении 100000 циклов.

В качестве абразивного материала применяется натуральная кварцевая дроблёнка трех видов: оребрённая (неокатанная), овалованная (окатанная) и произвольной абразивности по требованию заказчика, со средним размером зерна 6 мм.

Таблица 2. Количество абразива, необходимого для испытания труб различного диаметра, по EN 295-3.

Диаметр трубы DN, мм	125	150	200	250	300	400	500
Количество абразива, кг	3,1	3,4	4,0	4,5	5,0	5,8	6,5

Таблица 3. Результаты испытаний по EN 295-3.

Марка материала, из которого изготовлена труба	Средняя величина потери толщины стенки $\Delta I_{\text{ист}}$, мм			
	25 000 циклов	50 000 циклов	75 000 циклов	100 000 циклов
Hostalen CRP 100RC фирма Basell	0,04	0,06	0,07	0,10
ПЭ 100 2НТ 11-9 Казаньоргсинтез	0,08	0,18	0,28	0,36

Износ измеряется на рабочей длине образца 700 мм. Участки длиной 150 мм на концах образца не рассматриваются в связи со сложной картиной износа в торцевых зонах. Измерения производятся не более чем через каждые 10 мм, и рассчитывается средняя глубина истирания, по которой оценивается износ.

Расчётный ресурс (Rr) износостойкости трубы определяется как длина потока взвеси абразива, вызывающая потерю 75% толщины стенки трубы (δ), определённая по результатам испытаний по методу EN 295-3 на оребрённом или овалованном абразиве.

Определение может быть выполнено и на абразиве, представленном потребителем. По гранулометрическому составу все три типа абразивов соответствуют единым требованиям.

В работе были использованы трубы из двух видов трубного полиэтилена – ПЭ2НТ11-9 и CRP100RC.

На рис. 1 и 2 приведены данные испытаний по методу EN 295-3. Марки и характеристики по износу приведены в таблице 3.

Истирание, мм

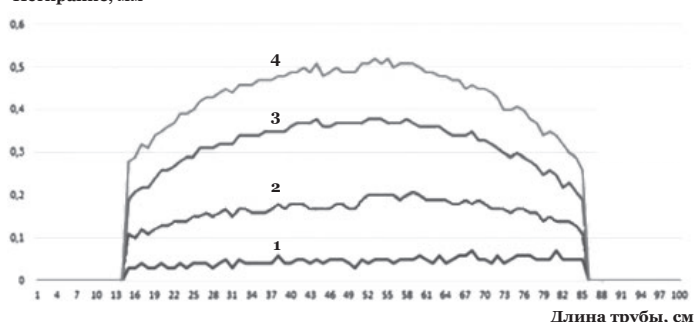


Рис. 1. Потеря толщины стенки по длине образца для трубы из ПЭ 100 ПЭ2НТ11-9 производства Казаньоргсинтез.

1 – 25 циклов, 2 – 50 циклов, 3 – 75 циклов, 4 – 100 циклов.

Истирание, мм

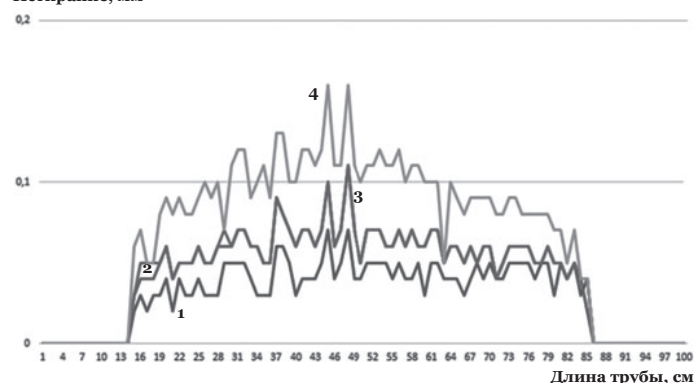


Рис. 2. Потеря толщины стенки по длине образца для трубы из ПЭ 100 Hostalen CRP 100RC производства LyondellBasell.

1 – 25 циклов, 2 – 50 циклов, 3 – 75 циклов, 4 – 100 циклов.

На основании измерений по EN 295-3 проведено определение расчётного ресурса износостойкости.

Ресурс рассчитывают по формуле и округляют в меньшую сторону до значения, кратного 100 км:

$$Rr = 0,75 \delta / (I_{100} - I_{50}) \cdot 100 \text{ км}, \quad (1)$$

где δ – толщина стенки трубы, I_{100} – средний гидроабразивный износ в мм после 100 тысяч циклов, I_{50} – средний гидроабразивный износ в мм после 50 тысяч циклов.

Таблица 4. Расчётный ресурс износостойкости труб из ПЭ100 2НТ 11-9, км.

Номинальный наружный диаметр трубы, мм	SDR 6	SDR 7,4	SDR 9	SDR 11	SDR 13,6	SDR17	SDR 21
140	9700	8000	6500	5300	4300	3400	2800
160	11100	9100	7400	6000	4900	3900	3200
200	13800	11400	9300	7500	6100	4900	4000
250	17300	14200	11600	9400	7600	6100	4900
315	21800	17900	14600	11900	9600	7800	6200
355	24600	20200	16500	13400	10800	8700	7000
400	–	22800	18600	14700	12200	9800	7900
450	–	25600	20900	17000	13700	11100	8900
500	–	–	23200	18900	15300	12300	9900

Таблица 5. Расчётный ресурс износостойкости труб из ПЭ100RC, км.

Номинальный наружный диаметр трубы, мм	SDR 6	SDR 7,4	SDR 9	SDR 11	SDR 13,6	SDR17	SDR 21
140	43700	36000	29400	23800	19300	15500	12500
160	49800	41000	33500	27300	22100	17800	14400
200	62200	51300	42000	34100	27500	22300	18000
250	77800	64100	52300	42500	34500	27700	22300
315	98000	80800	66000	53600	43500	35000	28100
355	110600	90900	74400	60300	48900	39500	31600
400	–	102500	83800	66300	55100	44400	35800
450	–	115300	94300	76600	62000	50000	40300
500	–	–	104600	85300	69000	55600	44800

Данные по определению расчётного ресурса представлены в таблицах 4 и 5.

По результатам измерений линейного износа для труб с различным диаметром и SDR были определены значения расчётного ресурса с целью установить его изменения при изменении конструкции трубы и замене материала. Данные приведены в таблицах 4 и 5.

Выводы

Полученные данные по величинам расчётного ресурса износостойкости показывают, что для всех трубных марок полиэтилена могут быть получены значения ресурсов, соответствующих требованиям первой и второй категории в соответствии с СТО 73011750-014-22 на действующих технологических линиях.

Изменение геометрических параметров труб, например, SDR, позволяет изменять ресурс износостойкости в 2,5–3 раза.

Замена материалов трубопроводов позволяет изменять расчётный ресурс износостойкости в 3–4 раза.

Литература

1. Бранзбург А.Б., Коврига В.В., Пуце В. Пульпопроводы. От Дармштадского метода к Дармштадскому ресурсу. – Полимерные трубы, №1 (47), 2015, с. 52–53.
2. СТО 73011750-014-22. Пластмассы. Определение расчётного ресурса износостойкости полимерных труб. Москва, Группа ПОЛИПЛАСТИК, 2002.
3. EN 295-3:2012 Vitriified clay pipe systems for drains and sewers - Part 3: Test methods.
4. DIN 52108:2010 Testing of inorganic non-metallic materials - Wear test using the grinding wheel according to Bohme-Grinding wheel method.
5. DIN ISO 9352:2012 Plastics – Determination of resistance to wear by abrasive wheels.
6. ГОСТ 11012-2017 Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ. 2010.

**Экзотермические процессы в смесях полимер – 50 масс.% Al
после пластического деформирования под высоким давлением**
**Exothermic processes in mixtures of polymer with 50 wt.% Al
after plastic deformation at high pressure**

В.А. ЖОРИН¹, М.Р. КИСЕЛЕВ², С.И. САЖНЕВ³

V.A. ZHORIN¹, M.R. KISELEV², A.I. SAZHNEV

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

² Институт физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина РАН, Москва

³ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow

³ National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow

vzhorin@mail.ru

Методом ДСК и термогравиметрии исследовали термическое разложение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), полипропилена (ПП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПЭСВМ), поликарбоната (ПК), полиимида (п-имид), полифениленоксида (ПФО), поливинилового спирта (ПВС), поливинилхлорида (ПВХ), полифенилацетилена (ПФАЦ), полисульфона (п-сульфон), полистирола (ПС), поликетона (п-кетон), поливинилфторида (ПВФ), а также тепловые процессы в смесях полимер – 50 масс.% алюминия после пластического деформирования под давлением 1 ГПа. Термическое разложение полимеров сопровождалось экзотермическими эффектами, энтальпии которых варьировались от 3 до 19,5 кДж·г⁻¹ в зависимости от числа разветвлений основной цепи в полиолефинах и боковых заместителей в замещенных полиолефинах. Суммарная энтальпия экзотермических процессов в смесях в Т-диапазоне 30–800°C варьировалась от 5 до 25 кДж·г⁻¹; энтальпия теплового процесса в Т-диапазоне окисления алюминия варьировалась от 3 до 16,7 кДж·г⁻¹.

Ключевые слова: пластические деформации, высокое давление, полимеры, термическое разложение полимеров, энтальпии экзотермических и эндотермических процессов, окисление алюминия

We have investigated thermal degradation of cellulose, polypropylene, low-density polyethylene, high-density polyethylene, polycarbonate, polyimide, polyvinylalcohol, polyvinylchloride, polystyrene, and polyphenilenoxide using DSC method and thermogravimetric and also thermal processes in mixtures polymer – 50% aluminum after plastic deformation at pressure 1 GPa. Thermal degradation of polymers accompany by exothermal effects; the enthalpy varies from 3 to 19,5 kJ·g⁻¹. Enthalpy of aluminum oxidation varies from 3 to 16,7 kJ·g⁻¹.

Keywords: plastic deformations, high pressure, polymers, thermal degradation, enthalpy of exothermal and endothermal processes, oxidation of aluminum

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-41-44

Окисление металлов в воздушной среде сопровождается выделением большого количества энергии. Для получения максимального количества энергии в единицу времени используют порошки металлов разной дисперсности, имея в виду, что чем выше дисперсность порошка, тем больше его удельная поверхность. Активность порошкообразного металла будет зависеть также от структуры поверхности и от веществ, соприкасающихся с этой поверхностью. Интерес к процессу окисления металлических порошков связан с тем, что порошкообразные металлы оказывают сильное влияние на процессы, протекающие в твердых топливах и взрывчатых веществах [1–3].

Одним из наиболее эффективных металлов, используемых в качестве компонентов твердых топлив, является алюминий. При окислении алюминия выделяется большое количество энергии – 14,9 кДж·г⁻¹; для сравнения – при горении водорода выделяется 13,4–15,8 кДж·г⁻¹, а углерода – 8,9 кДж·г⁻¹.

В силу высокой химической активности поверхность алюминия всегда покрыта прочной оксидной пленкой, приводящей к полной пассивации алюминиевых частиц. При получении наноразмерных частиц алюминия их активность настолько высока, что они сгорают на воздухе. Поэтому активную поверхность таких материалов подвергают пассивации, адсорбируя на поверхность частиц аргон или нанося покрытие из различных органических веществ.

Эффективным методом создания свежескрытых поверхностей в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре вы-

сокого давления типа наковален. При деформировании многокомпонентных смесей пластическому деформированию подвергаются все компоненты. В этом случае происходит не только уменьшение размеров индивидуальных частиц, сопровождаемое образованием свежескрытых поверхностей, но и формирование развитой межфазной границы. На соприкасающихся поверхностях разнородных фаз формируются двойные электрические слои (ДЭС). Высокое давление усиливает инжекцию электронов, и ДЭС, сформированные под высоким давлением, могут существенно отличаться от ДЭС, формируемых при нормальных условиях. Часть атомов и молекул в деформированных смесях оказывается в зоне действия электрических полей, которые могут поляризовать электронную структуру атомов и молекул на поверхностях раздела, и это может повлиять на химическую активность компонентов. Если свежескрытую поверхность алюминия создать в полимерной матрице при пластическом деформировании смесей металл-полимер, когда формируется плотный межфазный контакт, то можно рассчитывать на то, что высокая активность атомов алюминия проявится не только во время деформирования, но и после завершения обработки под давлением при последующем нагревании деформированных смесей; в этом случае полимерная фаза будет препятствовать доступу кислорода к активной поверхности алюминиевых частиц. В работе [4] было установлено, что деформирование под давлением 2 ГПа снижает скорость диффузии кислорода в полипропилене, что проявляется в двукратном снижении скорости термического окисления полимера. В работах [5–7] было установлено, что

протекание химических процессов при нагревании деформированных образцов отличается от их протекания в исходных веществах. В работе [8] исследовали процесс окисления алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под давлением 1 ГПа. Оказалось, что окисление алюминия в деформированных смесях не зависит от размера металлических частиц в исходных смесях в диапазоне от 200–300 мкм до нескольких нм.

Представляет интерес исследовать протекание термоиницируемых процессов в смесях различных полимеров с 50 масс.% Al после пластического деформирования под высоким давлением

Экспериментальная часть

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), полипропилен (ПП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ПЭСВМ), поликарбонат (ПК), полиимид (п-имид), полифениленоксид (ПФО), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилхлорид (ПВХ), полифенилацетилен (ПФАЦ), полисульфон (п-сульфон), полистирол (ПС), поликетон (п-кетон), поливинилфторид (ПВФ), а также порошкообразный алюминий марки АСД 8 с размером частиц 5–8 мкм. Исходные смеси полимер – 50 масс.% Al готовили в ступке. Обработку смесей под давлением 1 ГПа проводили на наковальнях из стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Для исследований выбирали кольцевую зону 10–20 мм. Обработанные под давлением образцы анализировали на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENT в воздушной среде при скорости нагревания 20 град/мин; одновременно регистрировали изменения массы образцов и тепловые эффекты в температурном диапазоне 20–800°C.

Результаты и их обсуждение

Все выбранные для исследования полимеры при нагревании полностью разлагались. В ПС, ПЭНП и ПП потери массы происходили в одну стадию (рис. 1); однако в большинстве полимеров уменьшение массы происходит в две стадии (рис. 2). В таблице 1 приведены численные значения снижений массы ($-m_1$ и $-m_2$) и температурные диапазоны (ΔT_1 и ΔT_2), в которых эти снижения регистрировали. Видно, что в большинстве полимеров наибольшие потери массы регистрировали на низкотемпературной стадии.

В Т-диапазонах интенсивного снижения массы образцов на термограммах исходных полимеров регистрировали тепловые эффекты: в ПС – эндотермический, а в остальных полимерах – экзотермические. На термограммах полимеров, у которых снижение массы проходило в одну стадию, присутствовали одиночные пики, а на термограммах полимеров, у которых снижение массы происходило в двух диапазонах, и тепловыделение проходило в два этапа (рис. 1, 2).

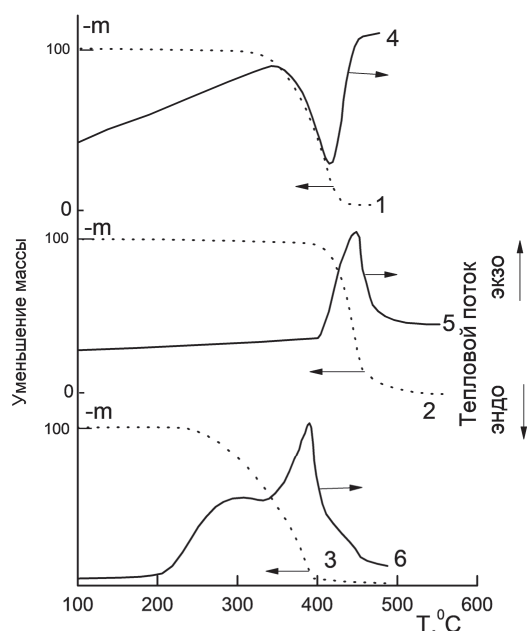


Рис. 1. Уменьшение массы при нагревании в исходных полимерах: полистирол (1), ПЭНП (2), ПП (3); термограммы исходных полимеров: полистирол (4), ПЭНП (5), ПП (6).

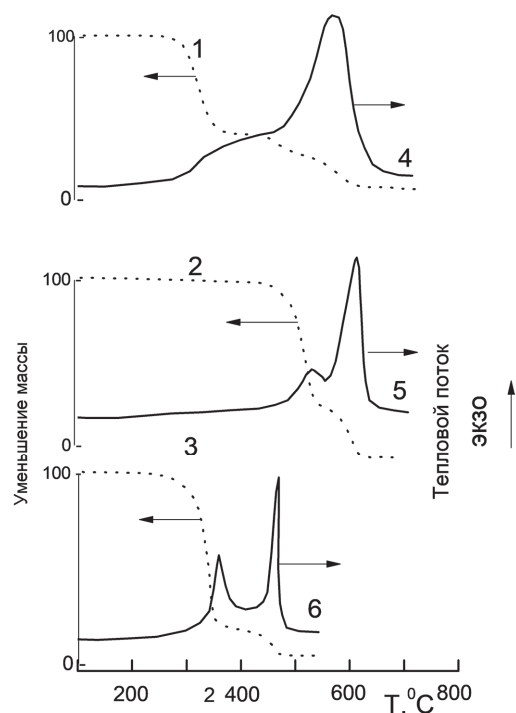


Рис. 2. Уменьшение массы при нагревании в исходных полимерах: ПВХ (1), поликарбонат (2), МКЦ (3); термограммы исходных полимеров: ПВХ (4), поликарбонат (5), МКЦ (6).

Разложение ПЭНП и ПП проходило в одну стадию, но на термограмме ПЭНП присутствовал один экзопик с максимумом при 446°C, а на термограмме ПП – два перекрывающихся экзопика с максимумами при 300 и 388°C.

На термограммах ПВХ, п-кетона и ПФАЦ доминировали экзопики с максимумами при 564–600°C. Малоинтенсивные экзопики, относящиеся к снижению массы в низкотемпературном диапазоне, сильно перекрывались с высокотемпературным пиком.

На термограммах ПК, п-имида, ПФО, ПВС и ПЭСВМ доминировали высокотемпературные экзопики, а в низкотемпературной области присутствовали экзопики небольшой интенсивности. На термограммах ПК, п-имида, ПФО и ПВС в диапазоне 70–300°C присутствовали эндопики с энтальпиями 660, 530, 1870 и 360 Дж·г⁻¹ соответственно. Этим тепловым процессам соответствовали снижения массы в пределах 0,75–1,7%.

На термограмме МКЦ присутствовали два хорошо разрешенных экзопика с максимумами при 357 и 465°C. Похожую термограмму имел и п-сульфон – два экзопика с максимумами при 629 и 664°C.

Суммарные энтальпии экзозффектов в Т-диапазоне 30–800°C варьировались в широких пределах: от 3,0 кДж·г⁻¹ в МКЦ до 19,5 кДж·г⁻¹ в ПВФ (таблица 1). Полученные данные можно разделить на несколько групп. Так, в ряду полиолефинов – ПП, ПЭНП, ПЭСВМ – суммарная энтальпия экзопроцессов возрастает по мере уменьшения числа разветвлений (4,7–6,3–9,5 кДж·г⁻¹). Полиолефины с различными заместителями составили следующий ряд: ПП, ПФАЦ, ПВС, ПВХ, ПВФ, в котором происходит увеличение энтальпии (4,7–7,9–10,8–10,8–19,5 кДж·г⁻¹); в ряду этих полимеров энтальпия эндпроцесса возрастала по мере увеличения химической активности боковой группы. Гетероцепные полимеры составили ряд: МКЦ, ПК, п-имид, ПФО, п-сульфон, п-кетон, в котором происходило возрастание энтальпии экзопроцесса (3,0–6,8–8,9–9,8–12,3–18,3 кДж·г⁻¹).

Экзотермические пики на термограммах разделяли графическим методом в соответствии с Т-диапазонами интенсивного снижения массы полимеров и оценивали энтальпии экзопроцессов для низкотемпературного (ΔH_1) и высокотемпературного диапазона (ΔH_2) (таблица 1). Из приведенных данных видно, что энтальпии экзопроцессов в высокотемпературном диапазоне для всех полимеров больше, чем в низкотемпературном.

Тепловым процессам в разных температурных диапазонах на термограммах соответствовали разные изменения массы в образцах. Поэтому для более корректного сравнения энергетических свойств различных полимеров энтальпии экзопроцессов (ΔH_1 и ΔH_2)

Таблица 1. Параметры тепловых процессов в исходных полимерах. Снижение массы $-m_1$ и энтальпия ΔH_1 экзопроцесса в температурном диапазоне ΔT_1 ; снижение массы $-m_2$ и энтальпия экзопроцесса ΔH_2 в температурном диапазоне ΔT_2 ; суммарная энтальпия экзопроцессов $\Sigma \Delta H$ в диапазоне 30–800°C; «приведенная» энтальпия $\Delta H/-m_1$ в температурном диапазоне ΔT_1 ; «приведенная» энтальпия $\Delta H/-m_2$ в температурном диапазоне ΔT_2 .

Полимер	$-m_1, \%$	$-m_2, \%$	ΔT_1	ΔT_2	$\Sigma \Delta H, \text{кДж/г}$	$\Delta H_1, \text{кДж/г}$	$\Delta H_2, \text{кДж/г}$	$\Delta H_1/-m_1$	$\Delta H_2/-m_2$
МКЦ	87,0	13,0	250–400	410–470	3,0	1,47	1,53	17	118
ПП	100,0		210–400		4,7			47	
ПЭНП	7,0	93,0	210–400	400–510	6,3	0,6	5,7	85	61
ПК	71,0	29,0	410–550	550–620	6,8	1,8	5,0	25	170
П-имид	26,6	73,4	420–590	590–720	8,9	0,37	8,5	14	116
ПЭСВМ	27,8	72,2	280–390	390–520	9,5	3,3	6,2	118	85
ПФО	48,0	52,0	400–500	500–600	9,8	1,8	8,0	37	153
ПВС	72,0	28,0	200–480	480–650	10,8	3,8	7,0	52	250
ПВХ	63,5	36,5	350–400	430–650	10,8	2,4	8,3	38	230
ПФАЦ	58,0	42,0	100–470	520–750	7,9	1,3	6,7	22	160
П-сульфон	54,3	45,7	380–590	600–710	12,3	1,2	11,0	22	240
П-кетон	53,5	46,5	200–500	500–650	18,3	6,5	11,7	123	250
ПВФ	69,0	31,0	200–420	420–600	19,5	9,0	10,5	130	338

Таблица 2. Параметры тепловых процессов в деформированных смесевых образцах.

Полимер	$\Sigma \Delta H, \text{кДж/г}$	$-m, \%$	$\Delta H_1, \text{кДж/г}$	$\Delta H_{\text{привед. I}}$	$+m, \%$	$\Delta H_2, \text{кДж/г}$	$\Delta H_{\text{привед. II}}$
ПП	5,0	35,0	2,50	71	13,7	2,5	182
П-имид	5,1	–	–	–	–	–	–
МКЦ	7,2	22,5	4,20	186	10,0	3,0	300
ПЭСВМ	10,3	46,0	8,63	187	5,7	16,7	292
ПВХ	12,1	47,5	10,15	213	6,1	2,0	327
ПЭНП	13,2	39,1	9,60	245	5,5	3,6	654
ПВС	15,0	42,0	11,23	267	10,5	3,8	362
ПФО	19,1	12,3	–	–	8,8	–	–
ПВФ	16,9	15,5	14,64	944	8,3	2,3	277
П-сульфон	19,5	27,0	–	–	0	–	–
ПК	20,4	27,0	20,4	755	5,7	–	–
П-стирол	20,4	27,4	–	–	3,2	–	–
ПФАЦ	22,1	23,0	–	–	2,8	–	–
П-кетон	25,0	18,8	–	–	5,3	–	–

относили к соответствующим потерям массы ($-m_1$ и $-m_2$) – «приведенная» энтальпия. Результаты такой обработки приведены в таблице 1 и свидетельствуют о том, что значения «приведенной» энтальпии в высокотемпературном диапазоне больше, чем в низкотемпературном (исключение составили ПЭНП и ПЭСВМ). Минимальная разница «приведенных» энтальпий для низкотемпературного и высокотемпературного процессов была в ПВФ и составила 1,9 раза, а в п-сульфоне различие достигало 10,9 раза.

В деформированных смесях снижение массы начиналось уже при 25°C и при 200°C могло достигать 10%. При температурах выше 200°C снижение массы, как и в исходных полимерах, происходило в двух Т-диапазонах. Суммарное снижение массы в деформированных смесях, связанное с разложением полимера, было всегда меньше 50%. Этот эффект может быть связан с образованием термостойких продуктов: Al_4C_3 , Al_2O_3 , AlN , $\text{Al}_m(\text{OH})_n$.

В температурном диапазоне 500–550°C снижение массы заканчивалось, и при дальнейшем нагревании происходило увеличение массы ($+m$), связанное с окислением алюминия. В некоторых полимерах увеличение массы происходило в диапазоне 10–30°, то есть практически скачкообразно, в других же – в диапазоне 150–200°. В то же время в смеси с п-сульфоном не удалось зарегистрировать увеличения массы в высокотемпературном диапазоне.

Тепловыделение в деформированных смесях можно разделить на два Т-диапазона. Первый диапазон (низкотемпературный) начинается с началом уменьшения массы, то есть уже при комнатной температуре, и заканчивается с окончанием процесса разложения полимера. Тепловыделение в этом диапазоне связано как с разложением полимера, так и, возможно, с образованием термостойких продуктов с участием алюминия. В высокотемпературном диапазоне (500–800°C) протекает экзопроцесс окисления алюминия.

Термограммы деформированных смесей значительно различаются (рис. 3, 4). Так, на термограммах смесей с ПЭНП, ПС, ПВФ

и ПП в Т-диапазоне окисления алюминия присутствуют узкие интенсивные пики. На термограммах других смесей в низкотемпературном диапазоне присутствовали широкие пики, перекрывавшиеся с экзопиком окисления алюминия.

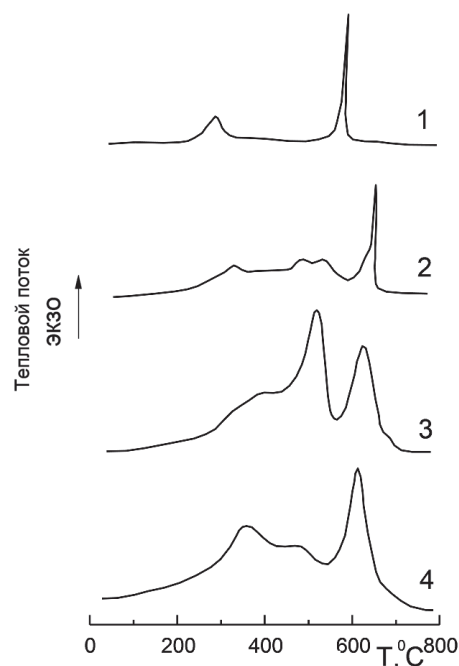


Рис. 3. Термограммы смесей полимер – 50 масс % Al после деформирования под давлением 1 ГПа: ПП (1), ПВФ (2), ПВС (3), МКЦ (4).

Суммарный тепловой эффект в деформированных смесях варьируется в широких пределах – от 5 кДж·г⁻¹ в ПП и п-имиде до

25,0 кДж·г⁻¹ в п-кетоне (таблица 2). При сравнении данных для суммарных энтальпий экзопроцессов в исходных полимерах и в деформированных смесях видно, что практически во всех смесях суммарные энтальпии больше, чем в исходных полимерах. Но в смесевых образцах, наряду с экзопроцессом разложения полимера, протекает и экзопроцесс окисления алюминия. Для разделения этих процессов использовали графический метод в тех смесях, где небольшое перекрытие пиков позволяло это сделать. Результаты такой обработки представлены в таблице 2. Тепловым процессам в смесях соответствовали разные изменения массы. Поэтому для корректного сравнения эффективности тепловых процессов энтальпии относили к соответствующему изменению массы – $\Delta H_{\text{прив I}}$ для разложения полимеров и $\Delta H_{\text{прив II}}$ – для окисления алюминия.

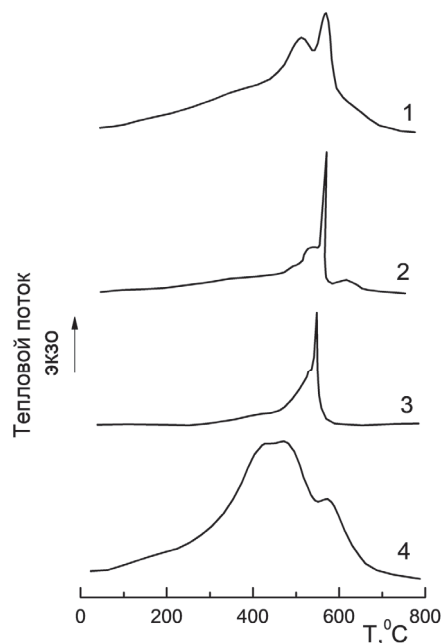


Рис. 4. Термограммы смесей полимер – 50 масс % Al после деформирования под давлением 1 ГПа: ПФАЦ (1), ПЭНП (2), п-стирол (3), ПК (4).

В таблице 2 даны результаты расчета «приведенных» энтальпий для экзопроцессов разложения полимеров в деформированных смесях; минимальное значение (71) было получено для смеси с ПП, а максимальные (755 и 944) для смесей с ПК и ПВФ соответственно. Для других смесей «приведенные» энтальпии разложения полимеров в смесях варьировались в диапазоне от 186 до 267. Эти результаты следует сравнивать с «приведенными» энтальпиями для исходных полимеров, рассчитанными на основе суммарного экзоэффекта ($\sum \Delta H$, к·Дж·г⁻¹) разложения полимеров. Во всех случаях «приведенные» энтальпии разложения полимеров в деформированных смесях в разы больше, чем для исходных полимеров. Так, минимальное превышение – в 1,5 раза – было установлено для ПП, а максимальное превышение – в 11 раз – было установлено для ПК.

В таблице 2 приведены величины тепловых эффектов окисления алюминия в различных деформированных смесях. В смеси с ПЭСВМ значение энтальпии достигало 16,7 к·Дж·г⁻¹, а в остальных смесях энтальпии варьировались в пределах 2,3–3,8 к·Дж·г⁻¹. В таблице 2 приведены также рассчитанные значения «приведенных» энтальпий. Минимальное значение составило 182 для смеси с ПП, а максимальное – 654 – для смеси с ПЭНП. Для других смесей «приведенные» энтальпии варьировались в пределах 292–362.

Табличное значение энтальпии окисления алюминия составляет 14,9 к·Дж·г⁻¹, а следовательно, «приведенная» энтальпия составит 149. Таким образом, «приведенные» энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях с полимерами значительно превышают аналогичный параметр для исходного алюминия.

Заключение

Уменьшение массы полимеров при термическом разложении происходит в двух Т-диапазонах: 200–500°C и 400–700°C и сопровождается экзотермическими эффектами. Суммарные энтальпии

экзопроцессов варьируются от 3 кДж·г⁻¹ до 19,5 кДж·г⁻¹. Разделение пиков на термограммах показало, что энтальпии экзопроцессов, протекающих в высокотемпературной области, всегда больше энтальпий процессов в низкотемпературной области.

Во всех деформированных смесях полимер – 50 масс.% Al разложение полимеров (снижение массы) начинается при 25°C; при этой же температуре начинаются экзопроцессы, суммарные энтальпии которых варьируются от 5 кДж·г⁻¹ до 22 кДж·г⁻¹. В некоторых смесях процесс разложения полимера заканчивается на 100–150 град ниже, чем в исходных полимерах. Во всех смесях снижение массы было меньше 50% и иногда составляло лишь 12–15%. Это, скорее всего, связано с образованием термостойких продуктов, как при деформировании, так и при нагревании. Энтальпии химических процессов в Т-диапазоне разложения полимеров варьировались от 15,2 до 32,4 кДж·г⁻¹. В высокотемпературном диапазоне энтальпия окисления алюминия варьируется от 14,6 до 36,9 кДж·г⁻¹. Максимум экзопика окисления варьировался от 543 до 630°C, то есть всегда был ниже $T_{\text{пл}}$ алюминия.

Литература

1. Иванов В.Г., Гаврилук О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрасверхпроводящих порошков металлов // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. №6. С. 53–60.
2. Комаров М.В., Вакутин А.Г., Бычин Н.В. Лабораторные методы исследования процесса окисления УДП металлов. // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С.131–136.
3. Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. №2. С. 61–69.
4. Жорин В.А., Рапопорт Н.Я., Крючков А.Н., Шибряева Л.С., Ениколопан Н.С. Термоокислительная стабильность полипропилена, подвергнутого совместному воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций // Высокомолек. соед. А.1983. Т. 25. С. 578.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Зеленецкий А.Н., Аكوпова Т.А. Термостимулированные процессы в смесях крахмала и диоксиметилпропионовой кислотой после пластического деформирования под высоким давлением // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. №8. С.1444–1450.
6. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Свиштунов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. №5. С. 920–924 – Термическая полимеризация акриламида после пластического деформирования под высоким давлением.
7. Жорин В.А., Конькова Т.С., Матухина Е.В., Матюшин Ю.Н., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А.2000. Т.42. №11. С. 1861–1868 – Энтальпия растворения акриламида и полиакриламида после пластического деформирования под высоким давлением.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. Окисление алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под высоким давлением // Физика горения и взрыва. 2018. Т.54. №1. С. 52–64.
9. Кугина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Принцев М.Ю., Сагайдачный В.А. Термическое разложение полисахаридов: хитина и хитозана // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. №1. С. 94–99.
10. Габитов Р.Н. Диссертация на соиск уч. степени к.т.н. Ивановский гос. Энергетический университет им. В.И. Ленина. Иваново 2017 г.
11. Рогозина А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Коптелов А.А., Юшков Е.С. Теплота термического разложения полиэтилена. // Пластические массы. 2017. №9–10. С. 30–32.

Некоторые особенности экологически безопасной «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов

Some features of the environmentally friendly “phosgene-free” polycarbonate production technology

Ф.Г. МИНИГУЛОВ¹, В.В. ПРЕСНЯКОВ², А.К. ШИГАБУТДИНОВ², Д.Х. САФИН¹,
А.В. ПРЕСНЯКОВ¹, А.Р. ВАЛИТОВ¹, А.Ф. САФИН³

F.G. MINIGULOV¹, V.V. PRESNYAKOV², A.K. SHIGABUTDINOV², D.KH. SAFIN¹,
A.V. PRESNYAKOV¹, A.R. VALITOV¹, A.F. SAFIN³

¹ ПАО «Казаньоргсинтез», ² АО «ТАИФ», ³ ПАО «Нижнекамскнефтехим»

¹ Kazanorgsintez PJSC, ² TAIF JSC, ³ Nizhnekamskneftekhim PJSC

safin_damir@kos.ru

В работе рассмотрены основные факторы экологической безопасности «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов в сравнении с процессами, основанными на применении фосгена, отражены исторические этапы ее развития и основные технологические решения, обеспечившие ее эффективность. Продемонстрированы преимущества «бесфосгенной» технологии на примере ПАО «Казаньоргсинтез», на котором создана единственная в РФ промышленная установка по производству поликарбонатов, представлены основные характеристики выпускаемого марочного ассортимента поликарбоната.

Ключевые слова: поликарбонаты, «фосгенная» технология, «бесфосгенная» технология, этерификация, поликонденсация, оксид этилена, диоксид углерода, этиленкарбонат, диметилкарбонат, дифенилкарбонат, моноэтиленгликоль

The paper considers the main factors of environmental safety of the “phosgene-free” polycarbonate production technology in comparison with the processes based on the use of phosgene. Historical stages of development of this technology and the main technological solutions ensuring its effectiveness are reviewed. The advantages of the “phosgene-free” technology are demonstrated using the example of Kazanorgsintez PJSC, which created the only polycarbonate industrial unit in the Russian Federation. The main characteristics of the polycarbonates produced are presented.

Keywords: polycarbonates, “phosgene” technology, “non-phosgene” technology, esterification, polycondensation, ethylene oxide, carbon dioxide, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diphenyl carbonate, monoethylene glycol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-45-47

Поликарбонаты (ПК) относятся к конструкционным полимерам и широко применяются в различных областях современной жизни, включая строительную индустрию, автомобилестроение, приборостроение и др. ПК перерабатываются в конечные изделия всеми известными методами переработки полимеров – литьем под давлением, экструзией, прессованием. В настоящее время в России около 80% производимого поликарбоната используется для переработки в листы (монолитные и структурированные) для остекления. В монолитных поликарбонатных листах наиболее полно реализуются уникальные свойства поликарбоната: высокие оптические характеристики и сопротивление действию ударных нагрузок. Кроме того, из поликарбонатных листов можно формировать различные изделия методом термо- и вакуумформования.

Рынок потребления ПК относится к быстроразвивающимся. В ближайшие годы общий объем их потребления в мире превысит 6,0 млн тонн в год. На территории РФ ПК нашли широкое применение в строительстве в качестве шумоизоляционных и ограждающих полимеров, а также достаточно широко – в сельском хозяйстве для строительства тепличных сооружений. Объем потребления на территории РФ в 2019 г. уже превысил 80 тыс. тонн в год [1].

В последние годы развивающимся направлением остается «бесфосгенная» технология производства ПК, основанная на поликонденсации бисфенола А и дифенилкарбоната в расплаве. Основным разработчиком технологии является компания Asahi Kasei Corporation (Япония). В настоящее время в мире эксплуатируется шесть установок по «бесфосгенной» технологии, и их суммарная мощность производства составляет более 1 млн тонн в год.

«Бесфосгенная» технология производства ПК, безусловно, является технологически и экологически безопасной по сравнению с «фосгенной» технологией, и ее с достаточной уверенностью можно отнести к процессам «зеленой химии». Так, в рамках данной технологии успешно решены следующие экологические задачи:

- Процесс исключает применение токсичного продукта – фосгена, который является мономером (наряду с бисфенолом А) для первой стадии процесса производства ПК по «фосгенной» технологии;
- «Бесфосгенная» технология в какой-то мере решает проблему утилизации диоксида углерода (CO₂), который применяется в качестве сырья на стадии получения этиленкарбоната (ЭК) в процессе производства ПК. В настоящее время однозначно признано, что в мировом масштабе остро стоит вопрос утилизации CO₂, и в то же время на многих нефтехимических производствах имеются значительные его выбросы в атмосферу как побочного продукта;
- Процесс исключает образование загрязненных сточных вод: в технологии вода не применяется ни в самом процессе, ни на стадии выделения товарного полимера;
- Широкое применение ПК в сельском хозяйстве для строительства тепличных хозяйств позволило отказаться или сократить использование для этих целей полиэтиленовой пленки, которая имеет срок службы один сезон.

Промышленное применение «бесфосгенной» технологии, разработанной компанией Asahi Kasei Corporation, началось в 2002 г. со строительства установки мощностью 65 тыс. тонн в год в Тайване [2]. Касаясь «истории рождения» данного процесса, следует отметить, что он базируется на известных ранее принципах тех-

нологии, представляющей собой так называемый процесс «трансэтерификации» или «расплавный процесс», разработанный компанией Bayer в середине XX века. В указанном процессе, аналогично процессу компании Asahi Kasei Corporation, в качестве основного сырья используются бисфенол А и дифенилкарбонат (ДФК).

Основное отличие технологий заключается в том, что в процессе «трансэтерификации» ДФК производится из фосгена и фенола с использованием щелочного катализатора (рис. 1).

Однако уже к 1970-м годам некоторые созданные установки по процессу «трансэтерификации» были выведены из эксплуатации из-за повышенной себестоимости производства и достаточно небезопасного ведения процесса [3]. К основным недостаткам процесса можно отнести следующее:

- Процесс «трансэтерификации», осуществляемый при высокой температуре (200–300°C) и глубоком вакууме, требовал использования реактора специальной конструкции для перемешивания высоковязкой реакционной массы. Применение известной к тому времени конструкции реактора с мешалкой не обеспечивало равномерного перемешивания, а также не исключало попадания в технологическую систему кислорода воздуха. Вследствие этого полимер достаточно часто имел желтоватый оттенок и по качеству существенно уступал ПК, полученному по «фосгенной» технологии;
- Процесс не позволял производить высоковязкие полимеры с низким значением ПТР;
- Трудности производства высокочистого ДФК взаимодействием фосгена и фенола. Так, наличие примесей хлорсодержащих соединений и металлов (Fe, Ti, Co) в ДФК отрицательно влияет на чистоту получаемого ПК.

Создание промышленно применимой «бесфосгенной» технологии стало возможным за счет успешного решения указанных проблем и изыскного выбора целого комплекса технологических решений специалистами компании Asahi Kasei Corporation:

- «Бесфосгенная» технология основана на использовании в качестве сырья бисфенола А, оксида этилена (ОЭ) и CO_2 . Применение CO_2 в процессе, в свою очередь, относится к одному из направлений по решению задачи его утилизации. Используя указанный ассортимент сырья, технология позволяет получать на выходе из установки высококачественный ПК и параллельно ценный моноэтиленгликоль «волоконной чистоты». В отличие от известного способа получения моноэтиленгликоля (МЭГ) гидратацией оксида этилена [4], характеризующегося селективностью на уровне 80–82% мол., представленная технология обеспечивает селективность превращения ОЭ в МЭГ до 99% мол.
- Оригинальная технология производства ДФК с последовательным осуществлением процессов синтеза этиленкарбоната (ЭК) из оксида этилена и CO_2 , Perezэтерификации ЭК метанолом с получением диметилкарбоната (ДМК) и МЭГ. Синтез ДФК осуществляется этерификацией ДМК фенолом с получением ДФК и рециклового метанола. Указанные процессы характеризуются высокой селективностью превращений. В качестве побочных продуктов на этой стадии образуются фенольная смола и анизол в количестве 30–40 кг на 1 тонну ПК.

Разработанная технология синтеза ЭК осуществляется взаимодействием ОЭ и CO_2 в сверхкритических условиях в присутствии катализаторов на основе различных бромидов и иодидов. Следует отметить, что детально закономерности протекания данного процесса, а также эффективность применения катализаторов на основе иодидов были изучены специалистами ВНИИНефтехим РФ [5].

Несколько слов следует добавить по процессам этерификации ЭК метанолом и ДМК фенолом: эти реакции по своей природе являются равновесными, характеризуются низкими значениями констант равновесия. Несмотря на эти ограничения, в рамках созданной технологии за счет осуществления процессов в многоступенчатых колоннах удается обеспечить высокую конверсию сырья, высокую селективность образования ДФК и его чистоту. Привлекательным также является использованное техническое решение, в соответствии с которым образующийся продукт – метанол – направляется в рецикл на стадию синтеза ДМК.

- Процесс поликонденсации бисфенола А и ДФК в режиме «расплава» осуществляется при высокой температуре 250–300°C при постепенном повышении вязкости реакционной массы. Для обеспечения высокого качества ПК, регулирования его молекулярной массы необходимо в реакторном блоке обеспечить равномерное перемешивание реакционного расплава, эффективное удаление из реакционной зоны выделяющегося фенола, исключение попадания в реакционную зону кислорода воздуха в условиях вакуума. В рамках рассматриваемой технологии решение этих проблем достигается осуществлением процесса получения ПК в абсолютно герметичном каскаде реакторов. При этом получение предполимера (степень полимеризации $n \approx 10\text{--}15$) из бисфенола А и ДФК может осуществляться с применением реакторов с перемешивающим устройством, а дальнейшее повышение степени полимеризации ($n \approx 30\text{--}60$) осуществляется в каскаде «гравитационных неперемешивающих» реакторов специальной конструкции. Выходящий из каскада «гравитационных» реакторов расплав ПК поступает на узел гранулирования товарного продукта. Технология позволяет производить широкий ассортимент продукции с ПТР от 3 до 50 г/10 мин., обеспечивая производство литевых и экструзионных марок ПК.

На ПАО «Казаньоргсинтез» построена и эксплуатируется установка производства ПК по «бесфосгенной» технологии, запущенная в эксплуатацию в 2008 г. Это единственная на территории РФ и стран бывшего СССР промышленная установка по производству ПК. Её первоначальная мощность составляла 65 тыс. тонн в год, в настоящее время завершаются работы по модернизации и доведению мощности до 100 тыс. тонн в год [6].

Предпосылкой создания производства ПК на ПАО «Казаньоргсинтез» стало наличие собственного производства фенола и ацетона по «кумольной» технологии (рис. 2). Дополнительно в ходе создания установки по производству ПК реализовывались проекты сырьевого обеспечения, к которым относились:

- Модернизация производства фенола и ацетона с расширением мощности по фенолу до 65 тыс. тонн в год. В объем модернизации производства фенола и ацетона входили следующие работы: реконструкция узлов получения изопропилбензола (ИПБ) и гидро-

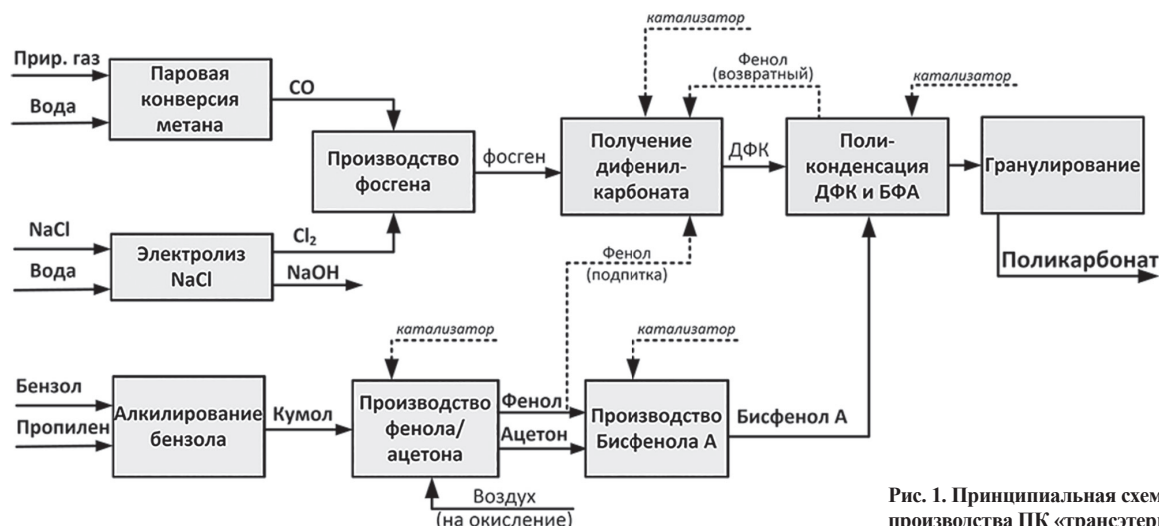


Рис. 1. Принципиальная схема производства ПК «трансэтерификацией».

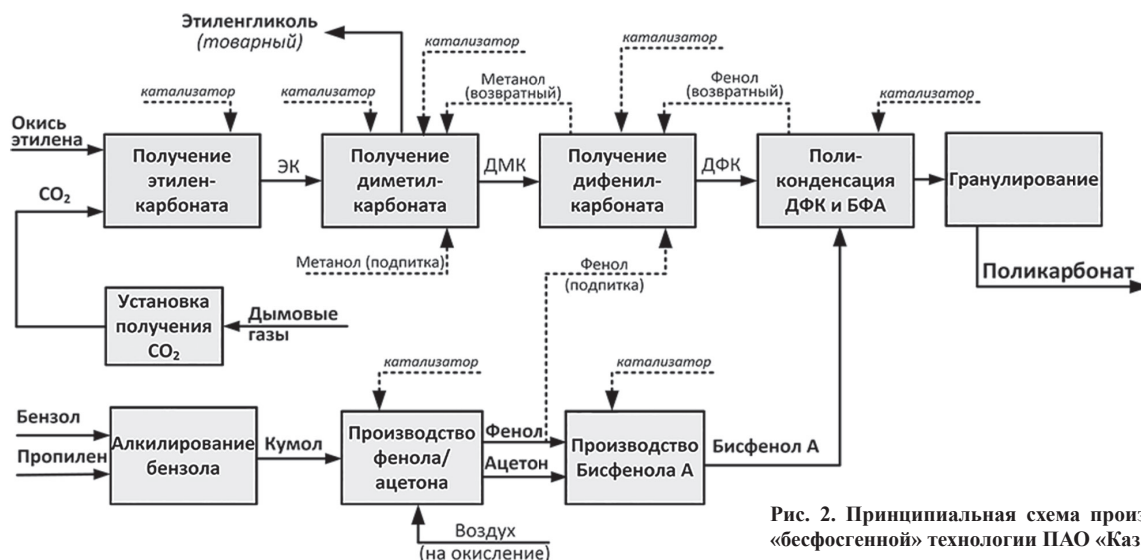


Рис. 2. Принципиальная схема производства ПК по «бесфосгенной» технологии ПАО «Казаньоргсинтез».

Таблица 1. Марочный ассортимент поликарбонатов производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Наименование показателя	Основные марки ПК				
	PC-003 (в/с)	PC-007 (в/с)	PC-022 (в/с)	PC-030 (в/с)	PC-075 (в/с)
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин., при нагрузке 1,2 кгс, темп. 300°C	2,5±1,0	6,5±1,0	22,0±2,0	30,0±2,5	10,3±0,5 (при T = 250°C)
Коэффициент пропускания, %, не менее	86	89	89	89	89
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	60	60	60	60	60
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	120	120	100	90	50
Модуль упругости при изгибе, МПа, не менее	2250	2250	—	—	2250
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² , не менее	75	75	65	57	—
Температура размягчения по Вика, °C, не менее	150	150	147	145	—
Индекс прозрачности и яркости, не менее	89	90	90	90	91

перекиси ИПБ (ГПИПБ), разложения ГПИПБ и получения товарного фенола и ацетона, а также объектов общезаводского хозяйства, включая емкостной парк хранения сырья и продукции, сливно-наливную эстакаду и др.;

- Строительство установки выделения очищенного CO₂ из потока «отходящих» газов технологических производств. В рамках данного проекта была создана установка, включающая в себя узлы аминной абсорбции CO₂, десорбции и очистки CO₂. Чистота выделяемого CO₂ составляет не менее 99,95 % об.;

- Создание нового производства бисфенола А мощностью 70 тыс. тонн в год. Процесс осуществляется конденсацией фенола и ацетона в присутствии модифицированной катионообменной смолы. Установка включает в себя также дополнительные узлы гранулирования и фасовки бисфенола А с возможностью его реализации;

- Строительство комплекса производства ПК включало создание установок для получения ЭК взаимодействием ОЭ и CO₂, получения ДМК взаимодействием ЭК и метанола, получения ДФК взаимодействием ДМК и фенола, а также саму установку производства ПК поликонденсацией бисфенола А.

Немаловажно, что весь комплекс производств ПК в качестве сырья со стороны использует лишь бензол, ОЭ и метанол, все остальные сырьевые ресурсы производятся на смежных производствах ПАО «Казаньоргсинтез».

Длительный опыт эксплуатации установки производства ПК показывает, что технология способна производить практически весь требуемый на рынке ассортимент продукции литевых и экструзионных марок с широким диапазоном значений ПТР от 3 до 30 г/10 мин, включая оптическую марку поликарбоната с ПТР 10,3±0,5 г/10 мин при температуре 250°C (таблица 1) [7].

Учитывая растущий спрос на ПК на рынке РФ, в период 2017–2019 гг. в ПАО «Казаньоргсинтез» осуществлялась модернизация установки с наращением мощности производства ПК до 90–100 тыс. тонн в год (годовая мощность определяется марочным ассортиментом выпускаемой продукции).

Литература

1. ПК. Общие индикаторы рынка. Ежегодный обзор Маркет Репорт, 2019, С.4.
2. Евразийский химический рынок, 2017, №9, С. 2–11.
3. Fukuoka S., Tojo M., Hachiya H. et al. Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO₂ without Using Phosgene. Polymer Journal, 2007, No. 2, v. 39, p. 91–114.
4. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. // М., Химия, 1976, 373 с.
5. Алкиленкарбонаты. Сборник научных трудов «ВНИИНефтехим». // Л., 1975, 210 с.
6. Сафаров Р.А., Сафин Д.Х. Основные направления развития производственного комплекса ПАО «Казаньоргсинтез» // Тезисы научно-практической конференции «Нефтехимия Татарстана: наука, инновации, производство, 2018, с. 14.
7. [Электронный ресурс] // URL: <https://www.kazanorgsintez.ru/proizvodstvo/> (дата обращения: 14.04.2020).

Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минералов

Influence of the technological mode of injection molding on the properties of nanocomposites based on linear low density polyethylene and natural minerals

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, И.В. БАЙРАМОВА¹, В.С. ОСИПЧИК², А.Д. ГУЛИЕВ¹

N.T. KAKHRAMANOV¹, I.V. BAYRAMOVA¹, V.S. OSIPCHIK², A.D. GULIYEV¹

¹ Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

¹ Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan

² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния температуры и давления литья под давлением на свойства и объемную усадку нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минеральных наполнителей. В качестве исходного сырья использовали сополимер этилена с бутиленом, сополимер этилена с гексеном, а также такие природные минералы Азербайджана, как везувиан и клиноптилолит.

Ключевые слова: сополимер этилена с бутиленом, сополимер этилена с гексеном, везувиан, клиноптилолит, природный минерал, технологический режим

The results of the study of the influence of temperature and pressure of injection molding on the properties and volume shrinkage of nanocomposites based on linear low-density polyethylene and natural mineral fillers are presented. A copolymer of ethylene with butylene, a copolymer of ethylene with hexene, and such natural Azerbaijan minerals as vesuvianite and clinoptilolite were used as raw materials.

Keywords: copolymer ethylene with butylenes, copolymer ethylene with hexane, vesuvianite, clinoptilolite, native mineral, technological rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-48-51

В процессе совершенствования техники и технологии промышленного производства в авиации, судостроении, машиностроении, электронной технике и т.д. все острее встают проблемы получения качественных конструкционных полимерных материалов, способных работать в жестких экстремальных условиях эксплуатации. Одним из перспективных направлений модификации структуры и свойств полимеров является введение минеральных наполнителей, в результате которого представляется возможным не только добиться снижения себестоимости композитов, но и добиться существенного улучшения их прочностных показателей. Проблема приобретает еще большую актуальность, когда в качестве наполнителя используются наноразмерные частицы [1–3].

Как показали результаты проводимых исследований, при разработке новых типов композитных полимерных материалов чрезвычайно важным является осуществление правильного выбора технологического режима их переработки в различные виды изделий технического назначения. В данном случае речь идет о подборе технологического режима литья под давлением нанокompозитов. Необходимо отметить, что технологии переработки нанокompозитов в литературе уделено весьма недостаточное внимание, хотя именно правильный выбор режима литья в немалой степени способствует улучшению качественных характеристик пластмассовых изделий [4, 5].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния технологического режима переработки композитных материалов на их основные физико-механические свойства.

Экспериментальная часть

В качестве линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) использовали сополимер этилена с бутиленом (СЭБ) и сополимер этилена с гексеном (СЭГ).

СЭГ марки PE6438R характеризуется следующими свойствами: плотность 0,932 г/см³, разрушающее напряжение 37,4 МПа, относительное удлинение 810%, модуль упругости при изгибе 712 МПа, температура плавления 127°C, теплостойкость по Вика 115°C, показатель текучести расплава (ПТР) 5,12 г/10 мин., степень кристалличности 75%.

СЭБ представляет собой сополимер этилена с бутиленом и обладает следующими свойствами: разрушающее напряжение 25,5 МПа, относительное удлинение 400%, ПТР 5,6 г/10 мин.

Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого (Na₂K₂)OAl₂O₃·10SiO₂·8H₂O, а вероятная кристаллическая – Ca_{4,5}Al₉SiO₂₄O₇₂. Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институтом геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Везувиан (ВЗ) – природный минерал желто-зеленого цвета, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скарнах. В данном случае в качестве природного минерального наполнителя используется везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава: Ca₁₀(Mg, Fe)₂Al₄[SiO₄]₅[Si₂O₇]₂(OH)₄.

Наночастицы КТЛ и ВЗ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц композитов, который изменялся в интервале 70–110 нм, определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz.

Для проведения исследований по оценке физико-механических свойств полимерных композитов образцы композитов отливали на литьевой машине марки ДЕ3132.250Ц1. Эта литьевая машина отличается тем, что в ее материальном цилиндре имеется шнек чер-

вячного типа с предварительной пластикацией, который вращается в обе стороны и одновременно может перемещаться в прямом и обратном направлении.

Такая конструкция литьевой машины позволяла производить не только тщательное термомеханическое перемешивание полимерных композитов, но и одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Регулируя температуру материального цилиндра, давление впрыска и температуру пресс-формы, представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические свойства и технологические характеристики наполненных полимерных композитов.

Следует также отметить, что эта конструкция литьевой машины позволяет готовить композитный материал с небольшой массой в пределах 200–300 г, которая была достаточной для проведения лабораторных испытаний по оценке их физико-механических свойств.

Испытание разрушающего напряжения, относительного удлинения нанокompозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. Для определения каждого из прочностных показателей испытывалось по 5 образцов.

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

Результаты и их обсуждение

Перед тем как приступить к исследованию технологических особенностей переработки нанокompозитов на основе СЭБ + ВЗ, СЭБ + КТЛ и СЭГ + ВЗ и СЭГ + КТЛ, считали полезным предварительно рассмотреть закономерность изменения свойств исследуемых образцов в зависимости от концентрации наполнителя. На рис. 1 на примере нанокompозитов СЭБ + КТЛ и СЭГ + КТЛ приводится зависимость разрушающего напряжения (σ_p) и относительного удлинения (ϵ) от концентрации наполнителя. Сопоставляя кривые на этом рисунке, можно установить, что с увеличением концентрации КТЛ в составе сополимеров наблюдается снижение разрушающего напряжения с максимумом при его 5,0% масс. содержании. Установлено также, что с ростом концентрации КТЛ относительное удлинение композитов рассматриваемых сополимеров снижается до 20–25%. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно заметить, что максимальное значение разрушающего напряжения зафиксировано при 5,0% масс. содержании КТЛ в композитах, у которых относительное удлинение составляло 440–450%.

При оценке влияния технологического режима на свойства нанокompозитов в качестве объекта исследования использовали СЭБ + 5,0% масс. КТЛ, СЭГ + 5,0% масс. КТЛ, СЭБ + 5,0% масс. ВЗ и СЭГ + 5,0% масс. ВЗ, результаты исследования которых сведены в таблицы 1–4. В этих таблицах приводится влияние температурного режима литья на свойства в диапазоне 130–200°C. Давление литья регулируется в пределах 50–150 МПа.

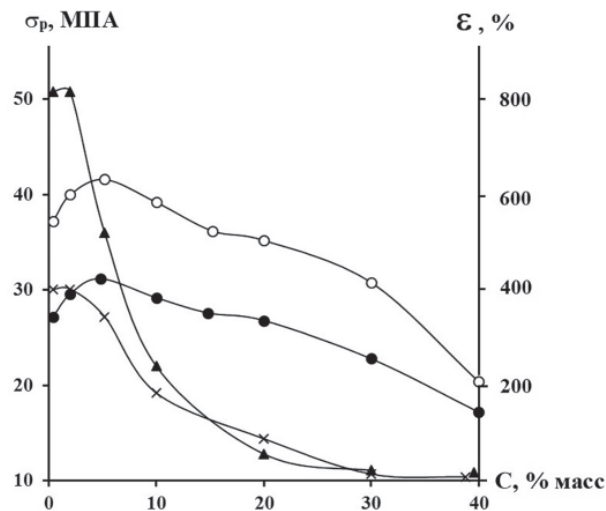


Рис. 1. Влияние концентрации КТЛ на разрушающее напряжение (○, ●) и относительное удлинение (×, ▲) нанокompозитов на основе СЭБ (○, ×) и СЭГ (●, ▲).

Как видно из таблицы 1, по мере увеличения температуры материального цилиндра по зонам наблюдается незначительное возрастание разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб. С повышением давления литья эффект усиления нанокompозитов заметно повышается. Интерпретируется это обстоятельство тем, что с увеличением давления литья и температуры образец в максимальной степени уплотняется в прессформе, последствием чего является улучшение прочности и усадки нанокompозитов. Достаточно отметить, что после заполнения прессформы в результате притока новой порции полимерного материала происходит увеличение давления и плотности. В результате этой подпитки материал в прессформе прогревается. Увеличение давления литья за счет ввода новых порций материала намного превосходит понижение давления, которое имеет место в процессе отверждения изделия в

Таблица 1. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. ВЗ.

Температура по зонам, T, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140–150–160–170	50	30,3	1407	0,56
140–150–170–180		30,5	1425	0,56
140–150–180–190		31,0	1436	0,55
140–160–190–200		31,0	1445	0,52
140–150–160–170	100	30,7	1425	0,32
140–150–170–180		30,7	1438	0,32
140–150–180–190		31,4	1503	0,30
140–160–190–200		31,6	1510	0,27
140–150–160–170	150	31,0	1433	0,17
140–150–170–180		31,5	1440	0,17
140–150–180–190		32,2	1489	0,11
140–160–190–200		32,2	1517	0,11

Таблица 2. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ.

Температура по зонам, T, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140–150–160–170	50	31,8	1478	0,45
140–150–170–180		31,8	1535	0,45
140–150–180–190		32,3	1544	0,45
140–160–190–200		32,4	1578	0,40
140–150–160–170	100	32,3	1502	0,32
140–150–170–180		32,8	1536	0,32
140–150–180–190		33,3	1549	0,32
140–160–190–200		33,3	1562	0,28
140–150–160–170	150	32,5	1504	0,14
140–150–170–180		32,9	1539	0,14
140–150–180–190		33,8	1553	0,08
140–160–190–200		34,0	1555	0,08

прессформе [6, 7]. При этом преимущество шнековых цилиндров в литьевых машинах заключается в том, что при транспортировке композитов от бункера к соплу материал интенсивно перемешивается, расплавляется и равномерно прогревается по всему объему до заданной температуры перед впрыском в прессформу. В процессе перемещения вдоль витков шнека в зоне пластикации нерасплавленные гранулы полимера смешиваются с расплавом и вовлекаются в винтовое движение. Размягчение материала сопровождается его уплотнением в межвитковом пространстве, далее следует зона сжатия, состоящая, как правило, из 1–3 витков. Именно здесь формируется давление литья в пресс-форме. После зоны сжатия материал в вязко-текучем состоянии поступает в сравнительно узкие каналы зоны дозирования, где происходит дальнейшее интенсивное перемещение нанокompозитных материалов.

В исследуемом температурном режиме и давлении литья объемная усадка снижается от 0,56 до 0,11%, т.е. в 5,1 раза. При более высоких температурных режимах литья наблюдался обратный поток, что сказывалось на увеличении энергозатрат и уменьшении производительности оборудования, при этом эффект дальнейшего улучшения свойств не наблюдался. При более низких температурных режимах литья возникала опасность недолива образца пресс-формы, что является абсолютно недопустимым. Таким образом, во взятом технологическом режиме литья сравнительно высокая температура и давление способствовали улучшению свойств нанокompозитов – увеличению разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб и уменьшению усадки.

В таблице 2 приводится влияние технологического режима литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5,0% масс. КТЛ. Анализируя экспериментальные данные, представленные в этой таблице, можно установить, что и в данном случае с увеличением температурного режима по зонам в пределах 140–200°C и давления литья в интервале 50–150 МПа наблюдается общая тенденция к увеличению прочностных характеристик нанокompозитов. Кроме того, показаны результаты исследования объемной усадки нанокompозитов, где и в данном случае подтверждается сам факт уменьшения величины этого показателя по мере увеличения температуры материального цилиндра и давления литья. Объемная усадка в рассматриваемом интервале температуры и давления литья изменяется от 0,45 до 0,08%, т.е. в 5,6 раза. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблицах 1 и 2, можно заметить, что нанокompозиты СЭБ, содержащие КТЛ, характеризуются относительно более высокими прочностными свойствами, чем образцы с везувианом.

Если в таблицах 1 и 2 рассматривались свойства нанокompозитов на основе СЭБ, то в таблицах 3 и 4 основное внимание акцентируется на образцах, полученных на основе СЭГ. Поскольку температура плавления СЭГ ниже, чем у СЭБ, то естественно, что это обстоятельство отразится на некотором понижении температурного режима литья под давлением. В таблице 3 приводятся результаты экспериментальных исследований по влиянию технологических параметров литья под давлением на прочностные свойства и объемную усадку. Характерной особенностью нанокompозитов на основе СЭГ + 5% масс. везувиан заключается в том, что их объемная усадка в широком диапазоне температур и давления литья имеет самые низкие значения в пределах 0,04–0,26%. Из сопоставительного анализа данных можно установить, что образцы на основе СЭГ обладают более высокими значениями прочностных характеристик.

На основании данных, приведенных в таблицах 1–4, были выбраны оптимальные технологические режимы переработки. Так, например, для образцов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭБ + 5% масс. ВЗ температурный режим в материальном цилиндре по зонам 140–160–190–200°C и давление литья – 150 МПа. Для образцов на основе СЭГ + 5% масс. ВЗ и СЭГ + 5% масс. КТЛ температурный режим в материальном цилиндре по зонам 140–160–180–190 и давление литья 150 МПа.

Сопоставляя полученные экспериментальные данные, можно утверждать, что тип природного минерала практически не влияет на технологический режим литья. Поэтому в данной работе дальнейшие исследования были проведены на примере следующих композитов: СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭГ + 5% масс. КТЛ.

При выборе технологического режима литья под давлением существенное внимание уделяется правильному подбору температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением. Варьирование технологического режима охлаждения пресс-формы оказывает заметное влияние, которое, как будет показано ниже, определенным образом будет сказываться на изменении свойств композиционных материалов.

Следует отметить, что скорость охлаждения изделия в процессе отливки зависит от температуры впрыскиваемого расплава и пресс-формы. Чем выше температура расплава и ниже температура пресс-формы, тем больше перепад температуры и, соответственно, выше скорость охлаждения (кристаллизации). И наоборот, чем ниже температура расплава и выше температура пресс-формы, тем меньше скорость охлаждения (кристаллизации) изделия. Высокая скорость кристаллизации способствует формированию в поверх-

Таблица 3. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭГ+5% масс. ВЗ.

Температура по зонам, Т, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
130–140–150–160	50	40,3	1495	0,26
130–140–160–170		40,5	1495	0,26
140–150–170–180		41,0	1516	0,25
140–160–180–190		41,0	1525	0,22
130–140–150–160	100	40,7	1527	0,12
130–140–160–170		40,7	1588	0,12
140–150–170–180		41,4	1593	0,07
140–160–180–190		41,6	1630	0,07
130–140–150–160	150	41,0	1628	0,07
130–140–160–170		41,5	1628	0,05
140–150–170–180		42,2	1631	0,04
140–160–180–190		42,2	1631	0,04

Таблица 4. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭГ + 5% масс. КТЛ.

Температура по зонам, Т, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
130–140–150–160	50	40,8	1478	0,25
130–140–160–170		40,8	1595	0,25
140–150–170–180		40,3	1594	0,25
140–160–180–190		40,4	1598	0,20
130–140–150–160	100	40,3	1622	0,22
130–140–160–170		41,8	1636	0,22
140–150–170–180		41,8	1649	0,22
140–160–180–190		42,3	1662	0,18
130–140–150–160	150	42,5	1604	0,11
130–140–160–170		42,9	1639	0,11
140–150–170–180		43,8	1653	0,05
140–160–180–190		44,0	1655	0,05

Таблица 5. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭГ + 5% масс. КТЛ, полученных при выбранных оптимальных условиях переработки.

Состав нанокompозита, % масс.	Температура прессформы, T, °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %
СЭБ + 5% масс. КТЛ	25	5,0	32,2	250	0,14
	50		32,8	250	0,14
	70		33,1	220	0,14
	25	10	32,7	250	0,11
	50		33,0	250	0,11
	70		33,6	235	0,11
	25	20	33,0	250	0,08
	50		33,8	235	0,08
	70		33,8	230	0,08
СЭГ + 5% масс. КТЛ	25	5,0	42,9	155	0,11
	50		42,9	135	0,11
	70		43,1	140	0,10
	25	10	43,0	135	0,06
	50		43,5	150	0,06
	70		44,0	155	0,0
	25	20	43,4	155	0,06
	50		44,0	150	0,05
	70		44,0	135	0,05

ностном слое изделия сравнительно аморфизированной структуры в кристаллическом полимере. И по мере удаления от поверхности вглубь изделия по толщине скорость кристаллизации становится ниже, что приводит к увеличению кристалличности [8–10].

В таблице 5 представлены результаты исследования влияния температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на физико-механические и технологические свойства рассматриваемых нанокompозитов. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно заметить, что с увеличением температуры пресс-формы и времени выдержки изделия под давлением наблюдается общая тенденция к возрастанию разрушающего напряжения. Следует при этом подчеркнуть, что при времени выдержки под давлением свыше 10 секунд свойства практически не претерпевают каких-либо ощутимых изменений. Полученные данные позволяют утверждать, что, повышая температуру пресс-формы до 70°C при температуре впрыскиваемого расплава 190°C, соблюдаются условия, при которых расплав охлаждается со сравнительно меньшей скоростью. Перепад температуры в этом случае составляет 120°C. При температуре пресс-формы 25°C перепад температуры возрастает до 165°C, способствуя тем самым аморфизации поверхностного (пристенного) слоя образца. Это обстоятельство, согласно данным таблицы 5, приводит к незначительному снижению прочности композитов. Из полученных данных следует, что оптимальным технологическим режимом для рассматриваемых композитных материалов является температура пресс-формы 70°C и время выдержки под давлением 10 секунд. Становится очевидным, что основное различие в технологии литья нанокompозитов СЭБ + наполнитель и СЭГ + наполнитель проявляется в температурном режиме материального цилиндра.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно прийти к выводу о том, что физико-механические свойства композитных материалов на основе ЛПЭНП и природных минералов существенно образом зависят от технологического режима литья под давлением. Тип природного минерала (везувиан и клиноптилолит) не оказывает влияния на режим переработки нанокompозитов на основе СЭБ или СЭГ. Оптимальным технологическим режимом переработки СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭБ + 5% масс. ВЗ является температурный режим материального цилиндра 140–160–190–200°C, давление литья 150 МПа, температура прессформы 70°C и время выдержки 10 секунд. Оптимальным технологическим режимом литья нанокompозитов СЭГ + 5% масс. ВЗ и СЭГ + 5% масс. КТЛ является 140–160–180–190°C давление литья 150 МПа, температура пресс-формы 70°C и время выдержки 10 секунд.

Литература

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с. 11–16.
3. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
4. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013, 152 с.
5. Kakhramanov N.T., Guseinova Z.N., Osipchik V.S. The Influence of the Technological Parameters of Injection Molding on the Physico-mechanical Properties of Dynamic Elastoplastic Based on Polyolefins. // Polymer Science, Series D, 2019, Vol. 12, No. 3, pp. 317–321.
6. Кахраманов Н.Т. Научные основы механо-химического синтеза полимерных композиционных материалов. / Сб. научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, 2014, с. 108–115.
7. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М., Исмаилзаде А.Д., Осипчик В.С. Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимеров этилена с гексеном. // Пластические массы, 2019, №5–6, с. 36–39.
8. Казаков Ю.М., Волков А.М., Рыжикова И.Г., Бауман Н.А., Вольфсон С.И. Бинарные смеси этилен-α-олефиновых эластомеров для улучшения баланса ударо- и деформационно-прочностных характеристик композиций полипропилена, получаемых в процессе реакционной экструзии. // Пластические массы, 2016, №9–10, с. 3–6.
9. Казанчан А.Э., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Кикель В.А. Модифицирование свойств химически сшитого полиэтилена термоэластопластами. // Пластические массы, 2012, №1, с. 3–7.
10. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Мамедов Б.А., Песецкий С.С., Мамедли У.М., Гейдарова Г.Д. Физико-механические свойства модифицированных полиматричных полимерных композиций. // Пластические массы, 2017, №1–2, с. 12–15.

Исследование комплекса технологических и эксплуатационных свойств сферопластика на основе эпоксидного связующего

Study of the complex of technological and operational properties of spheroplastics based on epoxy binder

А.В. КОВАЛЕНКО, Я.М. ГУРЕВИЧ, А.И. ЛУКИНА, И.И. СОКОЛОВ

A.V. KOVALENKO, Y.M. GUREVICH, A.I. LUKINA, I.I. SOKOLOV

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский государственный институт авиационных материалов», Москва
All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Federal State Unitary Enterprise, Moscow

admin@viam.ru

В статье сформулированы основные требования к технологическим и эксплуатационным свойствам полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и полых стеклянных микросфер. Разработанные материалы на основе связующего ВСЭ-34 имеют регулируемую вязкость, а также хорошо совместимы по химической природе и режимам переработки с материалом обшивки сотовой конструкции. Материалы, рассмотренные в настоящей статье, предназначены для заполнения участков сотовых конструкций при изготовлении панелей крыла, элементов механизации крыла и др. Показано, что разработанные ФГУП «ВИАМ» материалы отвечают поставленным требованиям и соответствуют по уровню свойств лучшим зарубежным аналогам.

Ключевые слова: сферопластик, синтактные материалы, связующее, цианэфирные связующие, закрытоячеистые материалы, алюминиевые соты

In the article, the basic requirements for the technological and operational properties of polymer composite materials based on epoxy oligomer and hollow glass microspheres are formulated. The developed materials based on the VSE-34 binder have adjustable viscosity and are well compatible in chemical nature and processing modes with the covering for honeycomb structures. The materials considered are intended for filling sections of honeycomb core constructions in the manufacture of wing panels, high-lift devices, etc. It is shown that the materials developed by the VIAM State Research Center meet the set requirements and correspond in terms of properties to the best foreign analogues.

Keywords: sphere, microsphere, polymer composition materials, syntactic materials, oligomers, resins, close-pores polymeric foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-52-54

Введение

В последнее время широкое распространение в авиастроении получило применение полимерных сферопластиков для местного упрочнения панелей сотовых конструкций с целью повышения их прочности и жесткости в зонах установки крепежа, для заделки торцевых участков, заполнения различных полостей, закрепления электротехнических кабелей. Помимо соединения элементов конструкций, сферопластик при эксплуатации участвует в восприятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя требуемый уровень прочности и долговечности соединения.

В настоящее время все большее распространение приобретает технология совмещенного формования обшивок из полимерных композиционных материалов с сотовым наполнителем со сферопластиком. Выбор состава сферопластика для авиационных сотовых конструкций определяется комплексом предъявляемых к материалу требований – достаточная жизнеспособность и вязкость для заполнения различных участков сотовых конструкций; сочетание высоких физико-механических и адгезионных свойств; обеспечение совместной работоспособности конструкции со сферопластиком.

Для заполнения участков сотовых конструкций при изготовлении панелей крыла, элементов механизации крыла и др. с применением препрегов на основе связующего различных типов необходимо разработать сферопластик с регулируемой вязкостью, совместимый по химической природе и режимам переработки с материалом обшивки сотовой конструкции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2: Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки»).

Объекты и методы исследования

На основании анализа научно-технической информации в области сферопластиков с регулируемой вязкостью и ранее проведенных в ФГУП «ВИАМ» исследований для достижения необходимых технологических (регулируемая вязкость, температура отверждения до 130°C) и физико-механических характеристик был осуществлен выбор исходных компонентов сферопластика:

- модифицированная эпоксидная смола;
- комплекс латентных отвердителей с ускорителями: дициандиамин (ДЦДА) и производные мочевины;
- термопластичные агенты для регулирования вязкости – полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон, аэросил;
- полые микросферы – стеклянные различного номинала и полимерные – для повышения твердости, прочности при сжатии;
- стеклянные или углеродные волокна для повышения теплоустойчивости, прочности при растяжении, ударной вязкости.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В ходе работы необходимо было получить связующее, обладающее пониженной вязкостью для обеспечения возможности высокого наполнения микросферами. С этой целью нами было изготовлено несколько образцов состава связующего для сферопластика с различным соотношением исходных компонентов – эпоксидиановой смолы (DER-330), толуилendiизоцианата (ТДИ), ДЦДА, UR 800, аэросила – для обеспечения требуемого уровня свойств получаемого материала.

Проведено исследование влияния соотношения исходных компонентов и условий синтеза связующего для сферопластика на его

динамическую и изотермическую вязкость. Влияние состава связующего на его реологические свойства представлено в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при повышении температуры проведения синтеза от 120°C до 150°C вязкость связующего при 60°C увеличивается с 7,2 до 48,7 Па·с. При повышении температуры определения вязкости до 100°C, показатели вязкости становятся близкими по значению.

Увеличение содержания ТДИ в связующем с 6,9 до 12,9 приводит к увеличению вязкости связующего при температуре 60°C с 10,9 Па·с до 194 Па·с, повышение температуры испытания до 100°C приводит к резкому снижению вязкости от 0,3 до 2,3 Па·с.

Таблица 1. Влияние состава связующего для сферопластика на его реологические свойства.

№ образца сферопластика	Температура синтеза	Вязкость связующего при температуре, Па·с		
		60°C	70°C	100°C
1	120	7,2	2,8	0,8
2	130	29,5	8,9	0,8
3	135	36,1	11,3	0,9
4	145	41,9	11,9	1,1
5	150	48,7	12,3	1,2
6	145	10,9	3,4	0,3
7	145	37	10,2	0,7
8	145	135	31,2	1,6
9	145	194	46,2	2,3

Таким образом, снижение содержания ТДИ позволяет добиться требуемых реологических характеристик связующего для сферопластика: пониженная вязкость при динамическом нагревании (вязкость менее 5 Па·с при 70°C) обеспечивает возможность введения необходимого количества наполнителя для снижения плотности и увеличения прочности материала.

Исходя из данных, приведенных в таблице 1, для наполнения микросферами выбраны два состава связующего для сферопластика, различающиеся содержанием толуилендиизоцианата:

- DER-330; ТДИ – 6,9%; ДЦДА; UR800; аэросил;

- DER-330; ТДИ – 11,5%; ДЦДА; UR800; аэросил.

Нами было исследовано влияние соотношения связующего и наполнителей на характеристики сферопластика (вязкость, плотность, температура стеклования, прочность при сжатии).

Влияние состава сферопластика на его характеристики представлено в таблице 2.

Установлено, что использование полимерных сфер приводит к существенному снижению механической прочности сферопластика при сжатии. Так, замена 40 объемных процентов стеклянных сфер на полимерные снижает прочность при сжатии сферопластика с 54 до 17,2 МПа при температуре отверждения 130°C.

Исследование свойств образцов сферопластика показало, что вязкость сферопластика можно регулировать в зависимости от

содержания в его составе микросфер от 20 до 25% (изменение вязкости в диапазоне от 385/410 до 1430/1690 Па·с), при этом плотность находится в диапазоне 0,63–0,5 г/см³. Увеличение содержания микросфер приводит к небольшому снижению механической прочности сферопластика с 54 до 48,4 МПа. Содержание микросфер в сферопластике 10% приводит к получению сферопластика с плотностью 0,86, что значительно превышает требуемое по ТЗ значение.

Таким образом, использование системы, содержащей 20–25% стеклянных микросфер, позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью и требуемыми значениями характеристик.

Исследовано влияние технологических параметров изготовления (температура и время синтеза) на вязкость и температуру стеклования сферопластика.

Исследование проводили на системе: DER-330; ТДИ – 5,51%; ДЦДА; UR800; аэросил, сферы стеклянные гр.3 – 20%. Влияние технологических параметров изготовления на характеристики сферопластика представлено в таблице 3.

Установлено, что при температуре смешения компонентов сферопластика до 90°C температура и время синтеза не оказывают влияния на вязкость сферопластика и его температуру стеклования (137–139°C), так как происходит физико-химический процесс гомогенизации компонентов без протекания химической реакции в массе. Изготовление сферопластика при температуре 100°C приводит к значительному увеличению вязкости системы (890 Па·с при 80°C), что значительно усложняет процесс его изготовления. При температуре 90°C смешение компонентов происходит при меньших нагрузках на оборудование вследствие более низкой вязкости композиции.

Таблица 3. Реологические и термомеханические свойства сферопластика.

№	Температура синтеза, °C	Время синтеза, мин	Вязкость сферопластика при 80°C, Па·с	Температура стеклования сферопластика, °C
1	70	30	390	139,2
2	80	30	382	137,8
4	90	30	385	139,3
5	100	30	890	137,6
6	90	20	382	139,3
7	90	60	378	139,3

Таким образом, установлены оптимальные технологические параметры изготовления сферопластика: температура смешения компонентов – 90°C, время перемешивания 20 мин.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Таблица 2. Составы и свойства образцов сферопластиков.

№ образца	Состав сферопластика				Вязкость при 80°C, Па·с	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Температура стеклования, °C
	Связующее 1, %	Связующее 2, %	Сферы стеклянные гр. 3, %	Сферы полимерные, %				
1	90		10	–	–	0,86	–	138,5
2	80		20	–	385	0,63	54,0	139,3
3	75		25	–	1430	0,50	50,4	138,9
4	82,19		16,44	1,37	1730	0,46	17,2	–
5	78,45		20,92	0,63	936	0,52	22,0	–
6		75	25	–	1690	0,50	50,2	153
7		80	20	–	410	0,63	52,4	152,9

2. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.09.2016).
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии // Клеи. Герметики. Технологии, 2012. №5. С. 40–44.
5. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.09.2016).
6. Реестман Г. Добавки для SMC/BMC // Композитный мир. 2014. № 6. С. 18–28.
7. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Кривонос В.В. Конструкционные углепластики с повышенной проводимостью // Авиационные материалы и технологии, 2004. №2. С. 25–36.
8. Gedan-Smolka M., Muller A. Electron pretreatment of sheet molding compounds (SMC). – Progress in Organic Coatings, Volume 72, Issues 1–2, Pages 159–167, 2011.
9. DeRosa R. and Telfeyan E., Mayes J.S. Alfred University, Current State of Recycling Sheet Molding Compounds and Related Materials. – Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 18, 2005.
10. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г., Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. М.: Альтекс, 2002. 276 с.
11. Dufor M.L., Detalle V., Gauthier B., Sammut P. (April 2005) Low-coherence interferometry, an advanced technique for metrology and industry. – Insight – nondestructive testing and condition monitoring. 47 (4): 216–219.
12. Blitz, Jack; G. Simpson (1991) Ultrasonic methods of nondestructive testing. Springer-Verlag New-York., LLC.
13. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии, 2012. №5. С. 253–265.
14. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 33–37. DOI: 10/18577/2017-9140-2014-0-3-33-37
15. Sokolov I.I. Microsphere foam with cold-cure adhesive bonding for aircraft equipment // Polymer Science. Series D. 2014. Т. 7. №1. С. 37–39.

Композиционные высоконаполненные полимерные реагенты для буровых растворов, способствующие повышению работоспособности породоразрушающего инструмента в процессе бурения нефтегазовых скважин

Composite high-filled polymer reagents for drilling fluids that improve the performance of rock-breaking tools in the process of drilling oil and gas wells

*С.С. НЕГМАТОВ¹, К.С. НЕГМАТОВА¹, М.Э. ИКРАМОВА¹, Н.С. АБЕДИ¹,
В.С. ТУЛЯГАНОВА¹, К.Т. ТУХТАЕВ², Х.Ю. РАХИМОВ¹, Ж.Н. НЕГМАТОВ¹,
С.Б. ЮЛЧИЕВА¹, А.Р. РАЖАБОВ², Э. ДУСТМУРОДОВ²*

*S.S. NEGMATOV¹, K.S. NEGMATOVA¹, M.E. IKRAMOVA¹, N.S. ABEDI¹,
V.S. TULYAGANOVA¹, K.T. TUKHTAEV², H.YU. RAKHIMOV¹, J.N. NEGMATOV¹,
S.B. YULCHIEVA¹, A.R. RAJABOV², E. DUSTMURODOV²*

¹ ГУП «Фан ва тараккиёт» (Наука и прогресс) при Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова
г. Ташкент, Узбекистан

² АО «Узбекнефтегаз», г. Ташкент, Узбекистан

¹ Fan va Tarakkiyot (Science and Progress) State Unitary Enterprise of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Tashkent, Uzbekistan

² Uzbekneftegaz JSC, Tashkent, Uzbekistan
a.b.e.d.i.n.s@i.n.b.o.x.r.u

В работе приведены результаты исследований наиболее важных физико-химических и технологических показателей композиционного высоконаполненного полимерного химического реагента КХР-2, состоящего из Na-КМЦ, алюмака, кальцинированной и каустической соды и отходов производства химических удобрений, а также буровых растворов на его основе. Подробно изучены состав и физико-химические свойства отхода-шлака химического завода АО «Фергана-азот», который повышает плотность и водный показатель буровых растворов.

Разработаны оптимальные составы композиционных полимерных химических реагентов класса КХР-2 с использованием отхода-шлака производства химических удобрений.

Приведены физико-химические и технологические характеристики разработанных композиционных высоконаполненных полимерных химических реагентов КХР-2 (от КХР-2-1 до КХР-2-5) и 10%-ных буровых растворов низкой и средней плотности на их основе.

Ключевые слова: композиция, полимер, порошкообразная госсиполовая смола, химический реагент, буровые растворы, отход-шлак, алюмак, каустическая и кальцинированная сода, породоразрушающий инструмент

The paper presents the results of studies of the important physicochemical and technological parameters of the CCR-2 composite highly filled polymer chemical reagent, consisting of Na-CMC, alumac, soda ash and caustic soda and waste from the production of chemical fertilizers, as well as drilling fluids based on it. The compositions and physicochemical properties of the waste-slag of the chemical plant of Farg'onaazot JSC, which increases the density and water index of drilling fluids, were studied in detail.

The optimal compositions of composite polymer chemical reagents of CCR-2 class using waste-slag from chemical production of fertilizers have been developed.

The physicochemical and technological characteristics of the developed composite highly filled polymer chemical reagents KHR-2 (from KHR-2-1 to KHR-2-5) and 10% low and medium density drilling fluids based on them are given.

Keywords: composition, polymer, gossypol resin powder, chemical reagent, drilling fluids, waste slag, alumak, caustic and soda ash, rock cutting tool

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-55-59

Введение

В процессе бурения нефтегазовых скважин вскрытие продуктивных горизонтов связано с опасностью образования зон кольматации в приствольном слое скважины продуктивных пластов и других осложнений. Осыпи и обвалы породы, сужение ствола скважины, прихваты бурового инструмента и др. значительно снижают скорость бурения, повышают стоимость метра проходки, задерживают сроки окончания бурения скважины [1–3].

Следует отметить, что при бурении скважин, особенно с глинистыми буровыми растворами, на долоте и элементах компоновки ниже бурильных колонн (КНБК) в большинстве случаев образуются сальники (сальник-разрушитель), приводящие к снижению

механической скорости бурения, повышению износа бурильного инструмента и возникновению прихватов [4–6].

Все это вместе взятое предъявляет к качеству буровых растворов определённые требования, которые способствуют предупреждению аварий и осложнений и влияют на работоспособность породоразрушающего инструмента.

Необходимо отметить, что качество буровых растворов в основном зависит от физико-химических и технологических свойств химических реагентов.

В настоящее время при бурении нефтегазовых скважин применяется большое разнообразие химических реагентов, необходимых для стабилизации буровых растворов, как отечественного, так

и зарубежного производства, такие как КМЦ, К-4, К-9, ГИПАН, ССБ, КССБ, NaOH, CaCO₃, УЩР, сульфатол и многие другие. Многие из них являются дорогостоящими и завозятся в Узбекистан из-за рубежа [7–12].

Поэтому разработка новых составов и технологии получения композиционных полимерных химических реагентов для буровых растворов, препятствующих образованию сальников, способствующих освобождению от прихвата породоразрушающего режущего инструмента, является актуальной проблемой.

В связи с этим целью данной работы является разработка эффективных высоконаполненных составов композиционных полимерных реагентов на основе местного сырья и отходов производств, позволяющих повысить работоспособность и эффективность работы породоразрушающего инструмента в процессе бурения нефтегазовых скважин.

Объект и методика исследования

Основным объектом исследования был выбран композиционный полимерный реагент КХР-1 [13–17], состоящий из отхода-шлака производства химических удобрений в качестве органоминерального наполнителя, Na-карбоксиметилцеллюлозы и композиционной порошкообразной госсиполовой смолы – КПГС, которая включает в себя вязкотекучую госсиполовую смолу, каустическую и кальцинированную соду и алюмак, являющиеся отходом переработки кусковых цветных металлов [18–22].

Физико-химические свойства ингредиентов определяли методами химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Технологические характеристики (плотность, г/см³; вязкость, с; водоотдача, см³/30 мин; статическое напряжение сдвига – СНС₁₀, мГ/см²; водородный показатель – pH) разрабатываемых композиционных составов химических реагентов и буровых растворов были определены методами, приборами и установками согласно требованиям соответствующих ГОСТов, принятых в СНГ [23–26].

Результаты исследования и их анализ

Для решения данной проблемы нами в течение ряда лет разрабатываются термостойкие композиционные полимерные материалы – химические реагенты – и буровые растворы на их основе, обладающие высокими смазывающими свойствами и способностью смачивать углеводородом твёрдые поверхности. Данные растворы препятствуют образованию сальников на долоте и элементах КНБК и позволяют освободить от прихвата породоразрушающие инструменты. Термостойкий композиционный полимерный материал – химический реагент КХР-2 – был разработан на основе композиционных полимерных химических реагентов КХР-1 [21, 27] и органоминеральных наполнителей из местного сырья и отходов производств.

Для повышения плотности и термостойкости композиционных полимерных материалов был введен в состав шлак, являющийся отходом производства азотной кислоты АО «Фергана азот», для чего был изучен состав и физико-химические свойства шлака. При изучении физико-химических свойств отхода-шлака Ферганского производственного объединения (ФПО) «Фергана азот» нами были использованы химические, физические, рентгенофазовый и дифференциально-термические методы анализа.

Химический анализ. Анализ проводился в соответствии с ГОСТ 23981.1-23981.14-79 «Методы химического анализа». Химический состав шлака приведён в таблице 1.

Таблица 1. Результаты химического анализа шлака.

№ партии	Вещество	Содержание, мас. %, на воздушно-сухое вещество														
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	SO ₃	Ппп	H ₂ O 60°	CO ₂
1	Гидрат окиси кальция до сушки	0,35	0,01	0,10	0,27	1,60	0,01	51,87	1,33	0,03	0,005	–	0,35	43,58	0,98	37,95
2	Гидрат окиси кальция после сушки	0,32	0,01	0,15	0,25	1,80	0,01	51,87	1,33	0,03	0,005	–	0,35	43,52	0,80	38,23
3	Гидрат окиси кальция высушенный	0,40	0,01	0,18	0,16	2,56	0,01	49,07	1,07	0,03	0,005	7,29	7,21	38,76	0,75	30,0

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения Cu-анод, U = 30 kV, I = 20 mA со скоростью вращения детектора 2 град/мин. Скорость диаграммной ленты – 600 мм/час. ИСС (измеритель скорости счётчика) 1×10³. Для получения воспроизводимых результатов пробы измельчались до удельной поверхности 1000 см²/г. Идентификация рентгенограмм проводилась по данным межплоскостных расстояний.

Дифрактограммы исходных материалов приведены на рис. 1 и 2.

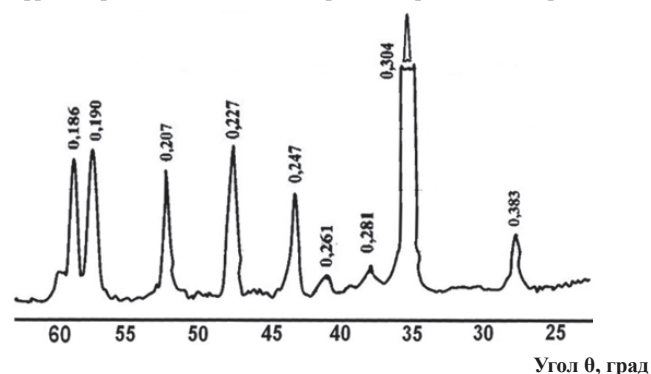


Рис. 1. Дифрактограмма шлака-отхода производства азотных удобрений (проба №1).

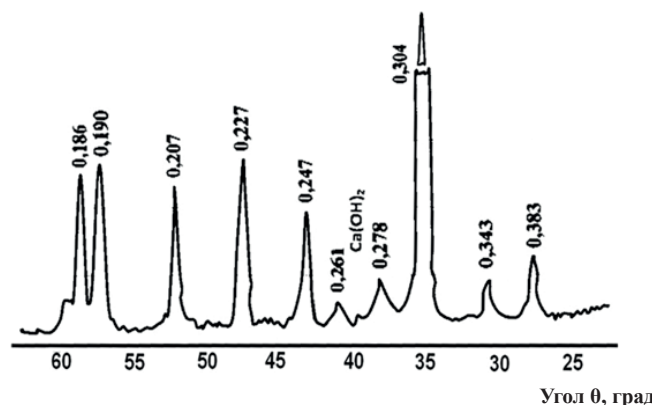
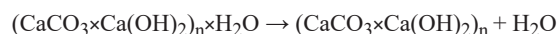


Рис. 2. Дифрактограмма шлака-отхода производства азотных удобрений (проба №2).

Из рентгенофазового анализа видно, что основной и преобладающей фазой является карбонат кальция (CaCO₃), наличие которого подтверждается на дифрактограмме линиями с $d/n = 0,383; 0,304; 0,281; 0,287; 0,247; 0,227; 0,207; 0,190; 0,186$ нм. Наличие Ca(OH)₂ подтверждается линиями с $d/n = 0,261$ нм.

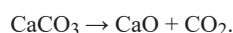
Дифференциально-термический анализ (ДТА) исследуемого материала позволил определить фазовые превращения в процессе нагревания анализируемого вещества. Результаты термического анализа шлака приведены на рис. 3.

По кривым ДТА можно заключить, что в процессе нагревания при температуре 98°C происходит обезвоживание материала. В процессе несвязанная вода выделяется по реакции:



При сгорании органических веществ при 216°C происходит эндотермический эффект. Полиморфное превращение CaCO₃ в кальцит происходит при 363°C. Эндотермические эффекты при

температурах 420 и 520°C связаны с переходом CaCO_3 в CaO по следующей реакции:



Далее был комплексно изучен состав шлака, который имеет высокую температуру разложения, путем физико-химических методов анализа. Как показали результаты исследований, он состоит из мела, каустической и кальцинированной соды, извести, полиакриламида и воды.

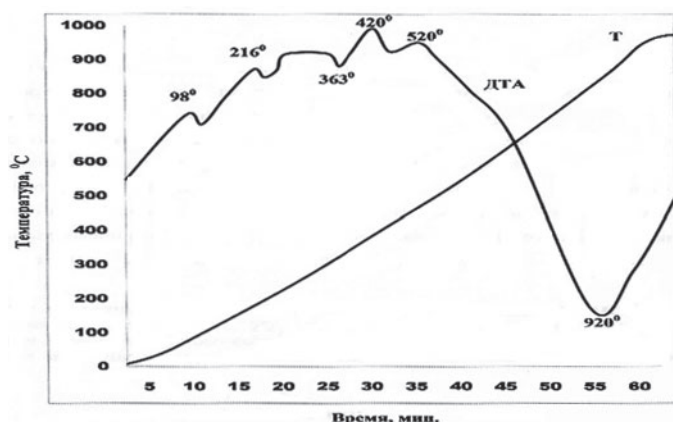


Рис. 3. Дериватограмма (ДТА) шлака-отхода производства азотных удобрений (проба №1).

Химический состав шлака приведён в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав шлака.

Наименование компонентов	Количество, мас. %
Мелкодисперсный мел (CaCO_3)	70–80
Каустическая сода (NaOH)	2–3
Кальцинированная сода (Na_2CO_3)	1–2
Известь (CaO)	10–12
Полиакриламид (ПАА)	5–10
Влага (вола)	остальное

Исходя из химического состава шлака была предположена возможность использования его в качестве эффективного термостойкого наполнителя при разработке композиционных составов полимерных химических реагентов для буровых растворов в качестве утяжелителя, разжижителя, структурообразователя и термостабилизатора.

Таким образом, результаты анализа показали, что отход ФПО «Фергана азот» – шлак – содержит 51,87% CaO . Потери при прокаливании составляют 43,58%, в том числе 37,95% углекислого газа. Расчеты показали, что 48,3% CaO связывается с 37,95% CO_2 . При этом содержание CaCO_3 составляет 86,25%, оставшиеся 3,57% ($51,87 - 48,3$) CaO находятся в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с содержанием 4,72%. Шлак содержит 1,33% Na_2O , который связывается с 2,0% влаги и образует 3,33% NaOH . Отметим, что в составе шлака свободный CaO отсутствует. Кроме того, в составе шлака имеется 3–4% примесей – органические соединения.



Рис. 4. Влияние концентрации шлака на вязкость (1) и плотность (2) его водного раствора.

Далее нами были исследованы физико-химические свойства шлака с целью применения его в качестве наполнителя для разработки композиционных полимерных химических реагентов и буровых растворов для бурения нефтегазовых скважин.

На рис. 4 приведена зависимость плотности и вязкости водных растворов шлака от его концентрации.

Как видно из кривой 2 рисунка 4, по мере увеличения концентрации шлака в растворе его плотность возрастает линейно. Так, если при 10%-ной концентрации шлака в растворе его плотность равна 1,07 г/см³, то при концентрации 50% плотность раствора увеличивается и доходит до 1,42 г/см³. Это связано с повышенной плотностью шлака (2,5 г/см³) по сравнению с водой. Из кривой 1 видно, что по мере увеличения концентрации шлака в растворе его вязкость незначительно возрастает до концентрации 35%. Далее наблюдается резкое увеличение вязкости, и при концентрации шлака 50% она доходит до 56 с.

Таблица 3. Технологические параметры водного раствора шлака различной концентрации.

№	Концентрация водного раствора шлака, мас. %	Плотность, г/см³	Вязкость, с	pH
1	5	1,028	15,2	12
2	10	1,06	15,4	12
3	15	1,095	15,7	12
4	20	1,132	16,2	12
5	25	1,172	16,8	12
6	30	1,216	17,7	12
7	35	1,255	19	12
8	40	1,311	24	12
9	45	1,355	35	12

В таблице 3 приведены результаты исследования комплексных технологических свойств водного раствора шлака различной концентрации применительно к композиционным полимерным химическим реагентам и буровым растворам для бурения нефтегазовых скважин.

Необходимо отметить, что при бурении нефтегазовых скважин в зависимости от глубины залегания продуктивных горизонтов применяются буровые растворы, имеющие плотность от 0,9 до 2,0 г/см³ и вязкость от 15 до 60 с.

Из данных табл. 3 видно, что вязкостные и технологические параметры водного раствора шлака близки к параметрам буровых растворов, широко применяемых при проведении буровых работ.

На основании вышеприведенного можно сделать вывод о том, что производственный отход-шлак может быть рассмотрен как один из эффективных наполнителей при разработке композиционных полимерных химических реагентов для буровых растворов, которые могут успешно применяться в процессах бурения нефтегазовых скважин в сложных геолого-технических условиях Узбекистана в качестве утяжелителя, разжижителя и структурообразователя.

С целью разработки композиционных высоконаполненных полимерных химических реагентов далее были исследованы физико-химические показатели буровых растворов, приготовленных с использованием композиционных полимерных химических реагентов КХР-1 и шлака.

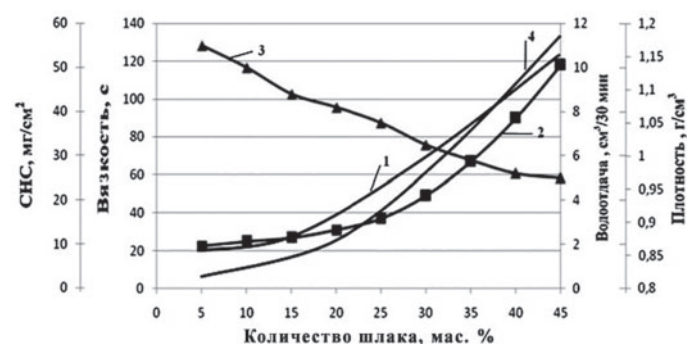


Рис. 5. Зависимость плотности (1), вязкости (2), водоотдачи (3) и СНС₁₀ (4) буровых растворов, полученных с использованием КХР-1, от содержания шлака

На рис. 5 приведены результаты исследований физико-химических свойств буровых растворов, полученных на основе полимерных реагентов КХР-1 и шлака в разных содержаниях.

На основе полученных данных разработаны оптимальные составы композиции.

Таблица 4. Оптимальные составы разработанных композиций полимерных химических реагентов класса КХР-2.

Ингредиенты	КХР-2-1	КХР-2-2	КХР-2-3	КХР-2-4	КХР-2-5
Содержание ингредиентов, мас. ч.					
Реагент КХР-1	100	100	100	100	100
Шлак (CaCO ₃ , Na ₂ O)	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0

В таблице 4 приведены оптимальные составы разработанных композиционных полимерных химических реагентов с использованием шлака, условно названных КХР-2.

В таблице 5 представлены физико-химические и технологические характеристики 10% растворов композиционных высоконаполненных полимерных реагентов класса КХР-2.

Таблица 5. Физико-химические и технологические характеристики 10%-ного бурового раствора на основе композиционных реагентов класса КХР-2.

Характеристики буровых растворов	КХР-2-1	КХР-2-2	КХР-2-3	КХР-2-4	КХР-2-5
Плотность, ρ, г/см ³	0,88	0,92	0,97	1,05	1,11
Условная вязкость 10% водного раствора по СНП-5. т.с. не менее	31	37	49	67	90
Водоотдача 10% водного раствора по прибору ВМ-6, (см ³ /30 мин)	8,2	8	6,5	5,8	5,2
Статическое напряжение сдвига, СНС, 1/10 мин. мг/см ²	20	25	30	37	44
Водородный показатель, рН	12	12	12	12	12
Толщина корки, мм	од	0,3	0,6	0,8	1,0

На основании анализа вышеприведенных данных можно заключить, что на основе композиционных полимерных реагентов КХР-1 путём введения шлака от 20 до 45 мас.% можно разработать оптимальные составы композиционных полимерных реагентов КХР-2. Их можно использовать в качестве стабилизаторов для буровых растворов, особенно при бурении нефтегазовых скважин с средним и низким пластовым давлением. Известно, что при этом обычно используются буровые растворы, имеющие плотность от 0,80 до 1,05 г/см³ с соответствующей вязкостью, водоотдачей и СНС.

Необходимо отметить, что на основе анализа литературных источников и проведённых комплексных исследований в области создания технологии получения и применения высоконаполненных композиционных полимерных реагентов была разработана универсальная технологическая линия и создана пилотная установка на производственной базе научно-технологического центра ООО «INTER KOMPOZIT» и ООО «Kompozit Nanoteknologiyasi» [21–27], обеспечивающая получение порошкообразных композиционных полимерных реагентов, и организован выпуск опытно-промышленных партий КХР-1, КХР-2. Были проведены опытно-промышленные испытания при бурении скважины №50 площади Сургиль в ДХО ООО «Устюртское УРБ» и скважины №130 месторождения «Южный Кемачи», АО «Бухорнефтегазпармалаш», АО «Узбекнефтегаз» и получены положительные результаты [28–29].

При применении разработанных нами термостойких композиционных полимерных материалов – химических реагентов и буровых растворов на их основе – при бурении скважин загрязнение происходило минимально. Раствор для освобождения от прихвата оставался на участке скважины, куда он был закачан, и обеспечил неограниченное время выдержки. Затраты на проведение операции с использованием разработанных термостойких композиционных химических полимерных реагентов и буровых растворов на их основе для освобождения от прихвата породоразрушающего инструмента были значительно меньше, чем затраты на бурение по боковым стволам, а сальникообразование в колоннах породоразрушающего инструмента оказалось минимальным.

Заключение

Разработаны эффективные импортозамещающие высоконаполненные композиционные полимерные реагенты на основе мест-

ного и вторичного сырья, повышающие работоспособность породоразрушающего режущего инструмента в процессе бурения нефтегазовых скважин благодаря стабилизации буровых растворов. При этом данные буровые растворы показали эффективность как в пресной воде, так и с использованием минерализованных пластовых вод. Разработанные химические реагенты отличаются высокой водорастворимостью, смазывающей способностью, гидрофобизирующим действием в системе твердое тело-жидкость, доступностью, экономичностью и экологической эффективностью. Скорость породоразрушающего инструмента в процессе бурения скважин повысилась на 10–15%, а работоспособность и, соответственно, долговечность увеличилась в 1,5–1,7 раза.

Литература

1. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: учебное пособие для вузов. М.: Недра, 1999. с. 424.
2. Грей Дж. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Дж. Грей, Г. Дарли // М.: Недра, 1985. с. 509.
3. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972. с. 392.
4. Самотой А.К. Анализ эффективности способов ликвидации прихвата. – М.: ВНИИОЭИГ, 1983. с. 67.
5. Агашвили Т.Г. Эффективность разрушения упруго-пластичных пород трехшарошечными долотами. М.: Недра, 1969 (Труды ВНИИБТ, вып.21), с. 17–28.
6. Ахмадеев Р.Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей / Р.Г. Ахмадеев, В.С. Данюшевский. – М.: Недра, 1981. с. 151.
7. Негматова К.С. Роль промывочных растворов при бурении нефтегазовых скважин и перспективы развития разработки и применения композиционных химических реагентов для них // Ташкент: ГУП «Фан ва тараккиёт». 2012 с. 59.
8. Негматова К.С. / Об актуальности разработки эффективных импортозамещающих экспорт ориентированных композиционных материалов для обработки буровых растворов // Композиционные материалы. – 2009. – №3 – с. 65–66.
9. Негматова К.С., Маманов Б.Ф., Ражабов А.Р. и др. / Химические реагенты для стабилизации буровых растворов и методики определения их физико-химических и структурно-механических свойств // Ташкент: ГУП «Фан ва тараккиёт». 2012. с. 10.
10. Овчинников В., Аксенова Н., Каменский Л., Федоровская В. / Полимерные буровые растворы. Эволюция «из грязи в князи» // Бурение и нефть. – 2014. – №12. – с. 1–8.
11. Шарафутдинов З.З., Шарафутдинова Р.З. / Буровые растворы на водной основе и управление их реологическими параметрами. // Нефтегазовое дело. – 2004. – с. 1–21.
12. Ламбин А.И., Иванишин В.М., Сираев Р.У., Аверкина Е.В., Шакирова Э.В., Коротков А.В. / Исследование влияния состава эмульсионных буровых растворов на их показатели. // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. – № 4 (53) – 2015. – с. 58–66.
13. Нискулов Е.К., Попова О.В., Сулова А.А., Хлебников В.Н., Винокуров В.А., Гушин П.А. / Влияние смазочных добавок на характеристики буровых растворов. // Башкирский химический журнал. – 2012. – том 19. – №3. – с. 35–39.
14. Гришковец В.Ю., Давыдов Ю.С., Редкин Т.А., Николаева Л.В., Карпиков А.В. / Преимущества применения буровых растворов на углеводородной основе при бурении нефтяных и газовых скважин. // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. – № 2 (43) – 2013. – с. 95–102.
15. Гордов В.Д., Тимошин И.М., Тесленко В.Н., Русаев А.А. / Использование химических реагентов на основе целлюлозы и лигнина для обработки буровых растворов. // РНТС ВНИИОЭНГ / Сер. Бурение. – 1976. – вып. 10.
16. Беленко Б.В., Мазыкин С.В., Самаруков Д.В. и др. / Ингибирующие полимерглинистые буровые растворы и концепция «мягкого» ингибирования неорганическими солями. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – №8. – с. 36–44.
17. Курдюков А.В., Ноздря В.И., Царьков А.Ю., Легута М.П., Сорокин С.А. / Новые составы брейкерных композиций контролируемого действия в условиях высоких температур. // Бурение и нефть. – 2019. – №5. – с. 34–39.

18. Магодов Р.С., Силян М.А., Климова Л.З., Микиртумова Ю.И., Мкртигат В.Р. / Получение и исследование свойств биоразлагаемых эмульгаторов обратных эмульсий для применения в нефтяной отрасли. // Технологии нефти и газа. – 2008. – №6 (59). – с. 26–30.
19. Овчинников В.П., Яковлев И.Г., Сирин А.В. / Совершенствование составов биополимерных ингибиторных растворов для вскрытия продуктивных пластов. // Известия вузов. Нефть и газ. – 2014. – №2. – с. 39–43.
20. Глебов В.А., Липкес М.И. / Влияние состава бурового раствора на темы разупрочнения глинистых пород. // Нефтяное хозяйство. – 1979. – №2. – с. 30–32.
21. Патент РУз №IAP05046. 2012. / Способ получения порошкообразной модифицированной госсиполовой смолы для бурового раствора // Негматова К.С., Негматов С.С., Салимсаков Ю.А., Рахимов Х.Ю., Кобиллов Н.С., Шарифов Г.Н. / Расмий ахборотнома. – 2015. – №1.
22. Жуманиязов, М.Ж., Курамбаев Ш.Р., Жуманиязова Д.М. / Изучение физико-химических характеристик госсиполовой смолы и её модифицированных форм // Молодой учёный. – 2014. – № 21 (80). – с. 157–160.
23. А.С. СССР № 1514729 А1, опубл. 15.10.1989.
24. ГОСТ 33213-2014 Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях.
25. Ясов В.Г., Мыслук М.А. Осложнения в бурении: Справочное пособие. – М.: Недра, 1991. с. 334.
26. Булатов А.И., Аветисов А.Г. Справочник инженера по бурению. Том 1. – М.: Недра, 1985. с. 414.
27. Komila Negmatova, Soyibjon Negmatov, Bakhrom Mamanov, Gap-por Rahmonberdiev, Jaxongir Negmatov, Nodir Kobilov, Malika Negmatova. / Research and Development of Composite Powder Materials Based Industrial Wastes For Use in Drilling of Oil and Gas Wells // International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey. – 2013. – pp. 894–899.
28. Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Кобиллов Н.С., Негматов Ж.Н., Раупова Д.Н. / Лабораторно-производственные испытания композиционного эмульгатора и нефтеэмульсионных буровых растворов на их основе //Композиционные материалы. – 2016. – №2. – с. 36–37.
29. Негматов С.С., Кобиллов Н., Негматов Ж.Н., Негматова К.С., Шарифов Г.А. / Аспекты возникновения прихвата бурильных колонн и обсадных труб и пути их освобождения от потери и подвижности // Композиционные материалы. – 2015. – №3. – с. 83–84.

Проблема использования композиционных материалов на карбамидоформальдегидных олигомерах в жилых помещениях

The problem of using composite materials with urea-formaldehyde oligomeric binder in residential premises

Е.М. РАЗИНЬКОВ, К.А. КОРОЛЕВА

E.M. RAZIN'KOV, K.A. KOROLYOVA

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

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

rasinkov50@mail.ru

В настоящее время в жилых помещениях преобладает корпусная мебель, изготовленная из композиционных материалов, к которым относятся древесно-стружечные плиты из игольчатой (ДСтП) или крупноразмерной ориентированной стружки (OSB), древесно-волоконистые плиты (ДВП), древесно-волоконистые плиты средней плотности (МДФ). Несмотря на возрастающий спрос на этот вид продукции, одним из основных недостатков производимых отечественной промышленностью плит (особенно ДСтП) является их повышенная токсичность за счет выделения из плит вредного для человека газа – формальдегида. Таким образом, решение вопроса снижения токсичности ДСтП в настоящее время выливается в проблему. В данной статье эта проблема доказательно освещена.

Ключевые слова: композиционный материал, формальдегид

Currently, cabinet furniture is made mainly of composite materials, such as chipboard, oriented strand board, fiberboard and medium-density fiberboard. Despite increasing demand for this type of product, the plates produced by the domestic industry (especially chipboard) have a drawback – a toxicity due to the release of formaldehyde harmful to humans. Thus, the solution to the issue of reducing the toxicity of chipboard is currently turning into a problem. This problem is comprehensively covered in the article.

Keywords: composition material, formaldehyde

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-60-64

Введение

Древесно-стружечные и древесно-волоконистые плиты представляют собой материал, полученный методом горячего прессования древесных частиц или древесных волокон, смешанных с синтетическими олигомерами и другими добавками. Производство древесных плит в России в последние годы развивается опережающими темпами. Согласно данным Росстата, производство ДСтП (включая плиты древесные с ориентированной стружкой) в 2018 году выросло по сравнению с 2017 годом на 16,5% и составило 9746 тыс.м³, а производство ДВП выросло на 8,6% и составило 649,3 млн м². Одна из основных проблем токсичности ДСтП состоит в том, что в отечественной технологии ДСтП в подавляющем большинстве используются карбамидоформальдегидные олигомеры в виде смол (КФС) с добавкой отвердителя (хлористого аммония). Эти смолы содержат в своем составе 0,15–0,30% от массы свободного формальдегида, что необходимо при получении таких смол с хорошей клеящей способностью (смолы марок КФ-МТ-15, КФ-НФП и др.).

В процессе отверждения карбамидоформальдегидных смол при горячем прессовании ДСтП при повышенной температуре происходит пространственное структурообразование смолы [21, 22].

Непрочные эфирные мостики и концевые метилольные группы переходят в устойчивые метиленовые с одновременным отделением формальдегида. Одна часть свободного формальдегида вместе с водяным паром частично выходит из плит при горячем прессовании. Другая часть проникает в свободные пространства в плите и остается там в виде полиоксиметиленгликоля или в свободном виде. Третья часть формальдегида выделяется из готовых плит во время их эксплуатации в конструкциях мебели, создавая неблагоприятные для человека условия проживания, связанные с загрязненностью.

Постановка проблемы

Формальдегид – вредный для человека газ. При действии на человека формальдегид сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Может также вызывать воспалительные процессы слизистых оболочек кожи и аллергические реакции. Наличие формальдегида в воздухе может вызвать у человека слезотечение и повышенное выделение слизи.

В таблице 1 приведены данные В.А. Бардонова [1] (Генерального директора ООО «Лессертика») по выделению формальдегида из промышленных ДСтП и OSB на КФС, на которые он ссылается в своей работе [2].

Таблица 1. Выделение формальдегида из ДСтП и OSB в различные годы.

Год	Испытание ДСтП различными методами			Испытание OSB различными методами		
	перфораторный по EN120, мг/100 г абс. сухой плиты [2]	камерный по EN 717-1, мг/м ³ [3]	газового анализа по EN717-2, мг/м ² хч [4]	перфораторный по EN120, мг/100 г абс. сухой плиты	камерный по EN 717-1, мг/м ³	газового анализа по EN717-2, мг/м ² хч
2012	6,03	0,27	–	0,5	–	–
2013	4,07	0,034	0,13	3,15	0,098	0,26
2014	6,12	0,24	–	8,0	0,15	–
2015	7,04	0,15	0,40	–	0,18	–

Обсуждение результатов

Анализируя эти данные, можно отметить следующее. Если при испытании ДСтП по перфораторному методу результаты испытаний (2012–2015 гг.) близки по своему значению, то при испытании этих плит по камерному методу эти значения различаются между собой в 4,4–7,9 раза. Аналогичная ситуация с результатами для плит OSB при испытании перфораторным методом. Как следует из данных таблицы 1, никакой корреляции между результатами испытаний по перфораторному и камерному методам не наблюдается. Это особенно видно из результатов испытаний ДСтП.

В этой же работе [1] автор приводит данные за 2015–2016 годы по выделению формальдегида из промышленных ДСтП и OSB при испытании камерным методом, но уже по отечественному ГОСТ 30255–2014 [3]. Было испытано 35 образцов плит 28 предприятий. Результаты показали, что среднее арифметическое значение составило 0,178 мг/м³ воздуха. При этом минимальное значение составило 0,018, а максимальное – 1,182 мг/м³ воздуха. По данным этого автора, соответствия результатов нормальному распределению нет [1].

А теперь обратимся к действующим в России требованиям по выделению формальдегида из необлицованных (не ламинированных) ДСтП (таблица 2) и областям применения плит (таблица 3).

По данным В.А. Бардонова [2] за период 2012–2016 гг. в ООО «Лессертика» получены результаты испытаний плит по камерному методу выделения формальдегида из необлицованных ДСтП и OSB, превышающие допустимый уровень (в России установлены жесткие требования по допустимому уровню формальдегида в воздухе, который составляет 0,01 мг/м³ воздуха): ДСтП в 17 раз (выделение формальдегида составило 0,17 мг/м³ воздуха); OSB – в 15 раз (выделение формальдегида составило 0,15 мг/м³ воздуха). И это при том, что при испытании плит камерным методом по ГОСТ 30255–2014 кромки плит герметизируются. Однако для того, чтобы достоверно оценить приведенные выше результаты [2], необходимо было бы более точно знать условия проведения опытов в части насыщенности объема воздуха плитами в испытательной камере (отношение суммарной площади поверхности плит к объему камеры в размерности м² плит/м³ воздуха). Не исключено, что в опытах величина Н была равна 0,095–1,05 м²/м³, как это предусмотрено ГОСТ 30255–2014 применительно к использованию плит для корпусной мебели, столов, кроватей щитовой конструкции.

Для сравнения – превышение выделения формальдегида из других плитных материалов и изделий составило [2]: для древесно-волоконистых плит средней плотности (МДФ) – в 18 раз; ламинированных МДФ – в 5 раз; древесно-волоконистых плит марки ТСН-40 – в 32 раза; мебельных деталей – в 3,5 раза; древесно-волоконистых плит мокрого способа производства – в 3 раза; мебели – в 6 раз. Из облицованных (ламинированных плит) выделение формальдегида значительно меньше (0,055 мг/м³ воздуха при испытании камерным методом по ГОСТ 30255–2014, что превышает ДУ в 5,5 раз).

Как следует из приведенных данных, ситуация с токсичностью древесных плит и мебели из древесно-стружечных плит удручающая.

В работе [5] показано, что для подтверждения соответствия продукции требованиям химической безопасности согласно Единым нормам Таможенного союза и действующим санитарным правилам [6–7], отечественным и зарубежным стандартам необходимо на стадии сертификации или декларирования проводить испытания полимерсодержащих материалов:

- камерным методом по EN717-1, ГОСТ 30255–2014 [3];
- методом газового анализа по EN 717-2, ГОСТ 32155–2013 [8];
- перфораторным методом по EN 120, ГОСТ 27678–2014 [9].

Таким образом, эти стандарты гармонизированы между собой.

А теперь обратимся к величине ДУ = 0,01 мг формальдегида/м³ воздуха. Как уже было отмечено выше, в нашей стране установлены очень жесткие требования по величине ДУ формальдегида в атмосферном воздухе и в воздухе жилых помещений. Согласно «Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» [10] (глава 2, раздел 6, подраздел 2), предельно-допустимая концентрация загрязняющего вещества в воздухе формулируется как «ПДК загрязняющего вещества в атмосферном воздухе населенных мест – концентрация, не оказывающая в течение всей жизни прямого или косвенного неблагоприятного действия на настоящее или будущие поколения, не снижающая работоспособности человека, не ухудшающая его самочувствия или санитарно-бытовых условий». Согласно этим требованиям, установлен допустимый уровень для формальдегида (ДУ), равный 0,01 мг/м³ воздуха.

Кроме того, согласно Постановлению главного государственного врача Российской Федерации от 7 апреля 2014 года №27 «О внесении изменения №10 в ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [11], а также «Гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03 (с изменениями на 12 января 2015 года) «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [12], в настоящее время действует норма предельно-допустимой концентрации формальдегида в воздухе, равная 0,01 мг/м³ (как среднесуточная). Это значение ДУ заложено в общие технические требования ГОСТ 16371–2014 [13], где в п. 5.2.28 указано, что «При эксплуатации мебели не должны выделяться химические вещества, относящиеся к первому классу опасности (с 2015 года формальдегид относится ко 2-му классу опасности), а содержание остальных веществ не должно превышать допустимые уровни миграции в воздушную среду, установленные в действующих нормативных документах или национальных стандартах».

В «Техническом регламенте Таможенного Союза «О безопасности мебельной продукции» (ТР ТС 025/2012, приложение 3), установлены те же требования к ПДК формальдегида в воздухе (0,01 мг/м³) при эксплуатации мебели в жилых помещениях.

Решением Комиссии Таможенного союза от 07.04.2011 года №620 была утверждена редакция Единого перечня продукции, подлежащей обязательной оценке соответствия, в том числе для мебели: бытовой (столы, корпусная); для сидения и лежания; для дошкольных учреждений и учебных заведений [14].

Таблица 2. Предельно-допустимые нормы выделения формальдегида в воздух в зависимости от класса эмиссии не ламинированных ДСтП (ГОСТ 10632–2014 [4]).

Класс эмиссии формальдегида	Предельно допустимые нормы содержания формальдегида в плите, установленные перфораторным методом, мг/100 г абс. сухой плиты	Предельно допустимые нормы выделения формальдегида из плиты в воздух, установленные методом испытания в климатической камере, мг/м ³ воздуха
E0,5	До 4,0 включ.	До 0,08 включ.
E1	Св. 4,0 до 8,0 включ.	Св. 0,08 до 0,124 включ.
E2	Св. 8,0 до 20,0 включ.	Св. 0,124 до 0,5 включ.

Таблица 3. Области применения не ламинированных ДСтП по ГОСТ 10632–2014.

Класс эмиссии формальдегида	Применение плит
E0,5	Для производства детской мебели, мебели для учебных заведений, мебели для дошкольных учреждений и другой мебели
E1	Для производства бытовой мебели, мебели для общественных помещений и изделий, предназначенных для эксплуатации внутри жилых и общественных зданий и помещений
E2	Для производства других изделий, кроме мебели

Кроме того, указанное выше значение ПДК формальдегида было включено в Технический регламент «О безопасности мебельной продукции» [15], одобренный Правительством России 22 декабря 2011 года.

Все последующие нормативные документы Минздрава РФ оставили без изменения эту норму ПДК формальдегида в воздухе жилых помещений при эксплуатации в этих помещениях ДСтП.

В связи со сложившейся ситуацией с токсичностью плитных материалов и мебели, еще в 2011 году В.П. Стрелков (зам. генерального директора по научной работе ЗАО «ВНИИДрев») и В.А. Бардонов (директор АНО ЦСЛ «Лессертика») в своей статье «О проблемах по обеспечению конкурентоспособности древесно-плитных материалов» [16] поставили вопрос: могут ли отечественные мебельщики выпускать продукцию, выделяющую не более 0,01 мг/м³ формальдегида? Их данные свидетельствуют, что ламинированные плиты и фанера выделяют в 2–7 раз больше формальдегида, чем предусмотрено мебельным нормативом. При изготовлении мебели с использованием такого сырья проблематично уложиться в 0,01 мг/м³ воздуха. Продукция большинства отечественных плитных предприятий не соответствует ни нормам Таможенного союза, ни, тем более, гигиеническим нормативам и СанПиН 2.1.2.2645–10. Парадокс в том, что ГОСТ на ламинированные ДСтП (ЛДСтП) изготовителями легко выполняется – там заложена эмиссия формальдегида 0,124 мг/м³. Фактическое выделение формальдегида – в 4–5 раз меньше. По другому – газоаналитическому – методу установлен норматив 3,5 мг/м² в час, что также без труда выдерживается – в действительности ламинированные ДСП укладываются в 0,4 мг/м² в час, что в 8 раз меньше. То же и по фанере. Объяснение простое: ГОСТ на ламинированные ДСтП гармонизирован с европейским стандартом EN 13986:2002, и это приемлемо для западной мебели с нормативом 0,124 мг/м³ (он в 12,4 раза превышает российский), но не может удовлетворять изготовителей отечественной мебели, где допуск по выделению формальдегида не более 0,01 мг/м³. Вероятно, для того, чтобы мебельщики не оказались в тупиковом положении, стандарты на ЛДСП и фанеру надо пересматривать в сторону ужесточения. Необходимо внести изменения в отечественные стандарты на древесные плиты, в том числе в ГОСТ 10632 для необлицованных ДСтП следует ввести показатель выделения формальдегида 0,124 мг/м³, определяемый камерным методом, предусмотреть показатели для влагостойких, конструкционных, особо прочных плит и др. [16].

В своем докладе 25 сентября 2012 года на семинаре ООО «Лессертика» В.П.Стрелков вновь обращается к вопросу жестких Российских норм по величине ДУ формальдегида [17]. Он отмечает, что аналогичный зарубежный норматив по выделению формальдегида из древесных плит в 10–12 раз больше российского и составляет в Западной Европе 0,1 промиле или 0,124 мг/м³, в Северной Америке – 0,11 мг/м³.

Россия подписала протокол о присоединении к Марракешскому соглашению об учреждении Всемирной торговой организации (ВТО). В рамках данного сотрудничества Россия должна выполнить взятые на себя обязательства, в том числе указанные в Соглашении ВТО «По применению санитарных и фитосанитарных мер» от 15.04.1994 г. Пункт 1 статьи 3 Соглашения предусматривает обязанность членом ВТО гармонизировать своё национальное санитарное и фитосанитарное законодательство в соответствии с международными стандартами.

Однако на сегодняшний день ситуация складывается таким образом, что санитарные требования российского законодательства, а также законодательства Таможенного союза, членом которого является Россия, в отношении формальдегида в несколько десятков раз строже аналогичных международных требований. Ассоциация мебельной и деревообрабатывающей промышленности, представляющая интересы производителей мебели и древесных плит, предпринимает действия по изменению норматива 0,01 мг/м³, но пока безрезультатно. Поэтому необходимо исходить из того, что норматив по выделению формальдегида из ламинированных древесных плит и изделий мебели остаётся в силе и на него следует ориентироваться [17].

Многие российские специалисты считают норматив по ДУ формальдегида в воздухе 0,01 мг/м³ неоправданно жестким и высказываются за его пересмотр. Ассоциация предприятий мебельной промышленности неоднократно обращалась в Таможенный комитет по изменению норматива путем гармонизации с соответствующими международными стандартами. Однако на заседании экспертной группы Евразийской экономической комиссии 19 апреля 2013 года в г. Астане (Казахстан) предложение Ассоциации было отклонено и норматив оставлен без изменений. Было отмечено, что уровень миграции формальдегида 0,01 мг/м³ распространяется на мебель и плиты, используемые в готовой продукции [18].

Однако не следует считать, что зарубежные нормативы по ДУ формальдегида намного выше российских. Соразмерность российского и зарубежных нормативов можно будет проанализировать лишь тогда, когда условия испытания облицованных плит будут одинаковы. Сейчас же дело обстоит по-другому. По отечественному ГОСТ 30255-95 необходимо обеспечить при испытании герметизацию всех кромок плит, а по европейским нормам EN 717-1 необходимо герметизировать только 63% поверхности кромок, а по североамериканским нормам герметизация кромок вообще не предусмотрена. Естественно, что чем большая площадь кромок не герметизирована, тем эмиссия формальдегида из плит выше.

В настоящее время в плитной промышленности сложилась такая ситуация, когда предприятие производит древесно-стружечные плиты (ДСтП), которые по нормам выделения формальдегида из плит соответствуют требованиям стандартов на ламинированные (ГОСТ 32289-2013[19]) или не ламинированные плиты (ГОСТ 10632-2014 [4]). Контролирующие же организации санитарно-эпидемиологического надзора, руководствуясь другим действующим документом («Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» [10], предъявляют предприятию-изготовителю ДСтП более жесткие, чем ГОСТ 10632-2014, требования по норме выделения формальдегида. При этом они руководствуются главой II раздела 6 указанного выше документа «Требования к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам и мебели»). По этому документу предельно-допустимая концентрация формальдегида в воздухе помещений при эксплуатации мебели должна составлять 0,01 мг/м³ воздуха.

В этом же документе [10] указывается, что этот ДУ (0,01 мг/м³ воздуха) относится и к «Плитам древесностружечным, плитам с ориентированной стружкой (OSB) и аналогичным плитам (например, вафельным плитам) из древесины или других одревесневших материалов, пропитанных или не пропитанных смолами или другими органическими связующими веществами. Плиты древесно-волокнистые из древесины или других одревесневших материалов с добавлением или без добавления смол и других органических веществ». Но этот документ регламентирует ПДК формальдегида в воздухе (0,01 мг/м³) при эксплуатации древесных плит в конструкциях мебели жилых помещений, а не изготавливаемых предприятием плит. В документе [10] (глава 2, раздел 3, п. 33) указано, что «Во время эксплуатации зданий и сооружений в воздух помещений не должны выделяться из полимерных строительных материалов (ПСМ) и мебели химические вещества, относящиеся к первому классу опасности, а содержание остальных веществ не должно превышать гигиенические нормативы (ДУ) для атмосферного воздуха, приведенные в приложении 6,1 к разделу 6 главы 2 настоящих Единых требований». По этому приложению, за «Показатель безопасности полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и мебели» принят «Допустимый уровень миграции в воздушную среду» формальдегида, равный 0,01 мг/м³ воздуха.

Мы считаем, что указанное выше требование контролирующих организаций к предприятию-изготовителю древесных плит является не совсем обоснованным по следующей причине.

Предприятие-изготовитель производит плиты в соответствии с требованиями ГОСТ, в том числе и по норме выделения из них формальдегида в воздух. Тогда какие к предприятию могут быть претензии?

Чтобы снять этот вопрос, обратимся к следующему. Изготавливаемые предприятием по соответствующим ГОСТам плиты могут

выделять формальдегида в воздух до 0,3 (по ГОСТ 32289-2013[19]) или до 0,5 мг/м³ (по ГОСТ 10632-2014 [4]) в зависимости от вида плит (ламинированные или не ламинированные) и класса эмиссии формальдегида (E0,5; E1 или E2) (по камерному методу испытаний). Сравнивая эти нормы выделения формальдегида с ДУ = 0,01 мг/м³ воздуха, видно, что нормы для предприятий-изготовителей плит намного выше, чем ДУ = 0,01 мг/м³ воздуха.

Для того, чтобы в помещении загазованность формальдегидом была на уровне ДУ, насыщенность плитами, выпускаемыми в настоящее время отечественной промышленностью, должна быть очень низкой. В статье [20] вопрос предельной насыщенности плитами жилых помещений рассмотрен более подробно, с анализом выведенной для этого нами формулы. Здесь же следует указать для примера лишь то, что в комнате площадью 20 м², можно будет поставить только один письменный стол, изготовленный из ДСтП класса эмиссии формальдегида E-1. При нахождении в комнате только мебели для сидения и лежания, кроватей с мягкими спинками и элементами из ДСтП класса E1 предельная насыщенность плитами объема помещения получается тоже очень низкой, всего до 1,27 м² на комнату, а при наличии в комнате напольных покрытий из ДСтП того же класса эмиссии насыщенность составляет всего до 1,69 м² на комнату. Лишь при такой насыщенности объема воздуха помещения будет выполняться условие ДУ = 0,01 мг/м³ воздуха, при котором можно безопасно для здоровья находиться в помещении.

В качестве решения вопроса по снижению токсичности плит авторы [18] предлагают идти в направлениях использования в технологии меламинсодержащих смол, низкомолекулярных КФС, применения для наружных и внутреннего слоев плит смол с различной реакционной способностью, а также герметизации кромок и отверстий в плитах при изготовлении из них корпусной мебели, используя для этого ламинированные плиты с содержанием в пленке меламина 25–35 г/м².

Из этих предложений наиболее эффективными являются использование в технологии меламинсодержащих смол и герметизация кромок и отверстий в ламинированных плитах при изготовлении из них мебели. Однако при этом существенно возрастает себестоимость ДСтП. Так, при изготовлении ДСтП класса E0,5 за счет использования в смолах меламина себестоимость возрастает на 15%. За счет герметизации кромок и отверстий в плитах класса E1 при изготовлении мебели себестоимость возрастает на 8–9% в сравнении с мебелью, изготавливаемой по ГОСТ 16371-93 без герметизации [18].

Однако, несмотря на повышение себестоимости плит, ряд предприятий уже освоили выпуск ДСтП класса эмиссии формальдегида E0,5 (но на карбамидомеламиноформальдегидных смолах с содержанием в них меламина от 6 до 30%): «Волгодонский КДП»; «Первая ЛПК», г. Алапаевск Свердловской обл.; «Дятково-ДОЗ», Брянская область; ООО «ЭггерДревпродукт Гагарин»; «Кроношпан» Московская обл.; «Сыктывкарский ФЗ», Республика Коми [18].

В эти предложения необходимо еще включить использование в технологии ДСтП, OSB эффективных акцепторов формальдегида, а лучше препаратов комплексного действия, которые не только взаимодействовали бы с формальдегидом, но одновременно улучшали и другие свойства плит (био-, огнестойкость), являлись бы отвердителями смол, исключая при этом из технологии хлористый аммоний (в связи с наличием в последнем вредного соединения – хлора). Такие препараты нами найдены, часть из них с положительными результатами апробирована в промышленных условиях и запатентована.

Заключение

Производимые отечественной промышленностью древесно-стружечные плиты имеют высокую токсичность, связанную с выделением из них вредного для человека газа – формальдегида. Так, по принятым в России методам испытаний, превышение выделения формальдегида из ДСтП составило в 17, а из OSB – в 15 раз. Этот недостаток плит является большой проблемой при использовании их в жилых помещениях.

Существующая норма ПДК формальдегида в воздухе, равная 0,01 мг/м³, ограничивает использование древесных плит в жилых помещениях в связи с малой предельной насыщенностью ими

объема помещения. Так, например, в комнате площадью 20 м² можно будет поставить только один письменный стол, изготовленный из ДСтП класса эмиссии формальдегида E-1. При нахождении в комнате только мебели для сидения и лежания, кроватей с мягкими спинками и элементами из ДСтП класса E1 предельная насыщенность плитами объема помещения получается тоже очень низкой, всего до 1,27 м²/комнату, а при наличии в комнате напольных покрытий из ДСтП того же класса эмиссии насыщенность составляет всего до 1,69 м² на комнату.

Несмотря на трудности, семь предприятий уже изготавливают ДСтП класса эмиссии формальдегида E0,5.

В качестве частичного решения существующей проблемы целесообразно идти в направлениях использования в технологии меламинсодержащих смол, низкомолекулярных КФС, эффективных акцепторов формальдегида (или препаратов комплексного действия), применения для наружных и внутреннего слоев плит смол с различной реакционной способностью.

Литература

1. Бардонов В.А. Состояние нормирования и фактические результаты эмиссии формальдегида из фанеры и древесных плит. Ж. Фанера, Санкт-Петербург, №1, 2016, с. 40–45.
2. Бардонов В.А. Уровень миграции вредных летучих химических веществ из древесных плит, фанеры и мебели. Внедрение новой системы сертификации древесных композиционных материалов – ЕРА Агентства по охране окружающей среды США. Сборник научных трудов по итогам семинара от 07–08 декабря 2017 г. Балабаново: ООО ЦСЛ «Лессертика», под общей редакцией В.А. Бардонова, 2017. с. 182–197.
3. ГОСТ 30255-2014. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах.
4. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. Межгосударственный стандарт.
5. Бардонов В.А., Иванов Б.К., Бардонов И.В., Тупикин С.Н. Оборудование для определения эмиссии формальдегида и других вредных летучих химических веществ из фанеры, древесных плит и мебели. Сборник научных трудов по итогам семинара от 07–08 декабря 2017 г. Балабаново: ООО ЦСЛ «Лессертика», под общей редакцией В.А. Бардонова, 2017. с. 218–228.
6. О применении санитарных мер в Таможенном Союзе. Решение Комиссии Таможенного Союза от 28 мая 2010 г. №299 в ред. от 17 августа 2010 г. №341.
7. Санитарно-эпидемиологические требования к условиям проживания в жилых зданиях и помещениях, СанПиН 2.1.2.2645-10, утв. Постановлением Главного государственного врача от 10 июня 2010 г. №64М.
8. ГОСТ 32155-2013. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа.
9. ГОСТ 27678-2014. Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида.
10. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (в редакциях Решений Комиссии Таможенного союза от 17.08.2010 №341; от 18.11.2010 №456; от 02.03.2011 №571; от 07.04.2011 №622; от 18.10.2011 №829; от 09.12.2011 №889; Решений Евразийской экономической комиссии от 19.04.2012 № 34; от 06.11.2012 №208; от 15.01.2013 №6). Утверждены решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года №299.
11. Постановление Главного государственного врача Российской Федерации от 7 апреля 2014 года №27 «О внесении изменения №10 в ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». (http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_161846/Консультант_Плюс, 1992–2014).
12. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 (с изменениями на 12 января 2015 года) «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Утверждены государственным санитарным врачом Российской Федерации. ГОСТ 12.1.007. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
13. ГОСТ 16371-2014. Мебель. Общие технические условия.

14. Решение Комиссии Таможенного союза от 7 апреля 2011 г. №620 «О новой редакции Единого перечня продукции, подлежащей обязательной оценке (подтверждению) соответствия в рамках Таможенного союза с выдачей единых документов, утвержденного решением комиссии Таможенного Союза» от 18 июня 2010 года №319.
15. Технический регламент Таможенного союза Российской Федерации ТР ТС 025/2.
16. Стрелков В.П., Бардонов В.А. О проблемах по обеспечению конкурентоспособности древесноплитных материалов. Сборник трудов ЗАО «ВНИИДрев» (97), 2011.
17. Стрелков В.П. Перспективы производства и проблемы экологической безопасности древесноплитной продукции. Сборник докладов семинара ООО «Лессертика» 25 сентября 2012 года.
18. Стрелков В.П., Бардонов В.А. Проблемы экологической безопасности древесных плит и мебели. «Внедрение новой системы сертификации древесных композиционных материалов – ЕРА «Агентства по охране окружающей среды США». Сборник научных трудов по итогам семинара от 07–08 декабря 2017 г. Балабаново: ООО ЦСЛ «Лессертика», под общей редакцией В.А. Бардонова, 2017. с. 174–182.
19. ГОСТ 32289-2013. Плиты древесно-стружечные, облицованные пленками на основе термореактивных полимеров. Технические условия EN 438-2:2005, NEQ.
20. Разиньков Е.М., Воропаев О.С., Киев Н.С. Определение предельной насыщенности древесными плитами жилых помещений. Воронеж. – Лесотехнический журнал, №1, 2017 (25).
21. Production of environmentally friendly wood boards from the wastes of the forest complex enterprises [Электронный ресурс] / E.M. Razinkov, E.V. Kantieva, L.V. Ponomarenko, T.L. Ishchenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 226. – 012026. – International Jubilee Scientific and Practical Conference "Innovative Directions of Development of the Forestry Complex" (FORESTRY-2018), Voronezh, Russian Federation, 4–5 October 2018. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/226/1/012026/pdf>. – DOI: 10.1088/1755-1315/226/1/012026 (Scopus).
22. Разиньков Е.М. Состояние связующего в древесно-стружечных плитах. Пластические массы, 2019, №1–2, с. 70–72.