



Структура и свойства

- ◇ Реологические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе функционализированного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита.
Р.В. Курбанова

3

Синтез и технология полимеров

- ◇ Ионогенные гелеобразующие привитые на крахмал (со)полимеры N-винилсукцинимиды, N-винилсукциналиминовой и акриловой кислот.
Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров

8

Сырьё и вспомогательные материалы

- ◇ Экспериментальное исследование влияния волокнистых наполнителей на свойства полиолефинов.
Н.С. Абед, С.С. Негматов, Г. Гулямов, К.С. Негматова, Н.Х. Юлдашев, М.Н. Тухташева, Ш.А. Бозорбоев, Ш.О. Эминов, О.Х. Абдуллаев, Ф.М. Наврузов, М.М. Садыкова

12

- ◇ Влияние агрессивных сред на механические свойства древесно-полимерных композитов.
Т.В. Жданова, Е.М. Чайка, Т.А. Мацевич, Е.С. Афанасьев, А.А. Аскадский

16

Анализ и методы расчёта

- ◇ Определение износа пластмасс с помощью единого показателя при его оценке различными методами.
В.В. Коврига, В.Р. Гумен, В.В. Севастьянов, А.Л. Качалина

21

- ◇ Проблема идентификации микропластика методами молекулярной спектроскопии.
перевод: Т.Б. Кимстач, С.В. Тихомиров

23

Применение

- ◇ Применение полианилина и полипиррола в электронике.
Я.О. Межуев, М.И. Штильман, Ю.В. Коршак

28

- ◇ Исследование вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств и разработка эффективных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов и покрытий машиностроительного назначения.
С.С. Негматов, Н.С. Абед, Р.Х. Саидахмедов, Т.У. Ульмасов, А.Я. Григорьев, В.П. Сергиенко, К.С. Негматова, С.С. Жовлиев, Ж.Н. Негматов, З.У. Махаммаджонов, М.М. Садыкова, М.Н. Негматова, О.Х. Абдуллаев, Ф.М. Наврузов

32

Переработка

- ◇ Исследование физико-механических свойств полимерных материалов после поверхностного деформирования заготовок.
О.Ю. Еренков, С.П. Исаяев, И.Я. Лопушанский

37

- ◇ Методы изготовления полимерной упаковки для пищевых продуктов (обзор).
И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде

40

Обзоры

- ◇ Развитие производства этилена и этиленпотребляющих производств на примере установок по выпуску ПВД на ПАО «Казаньоргсинтез». **Д.Х. Сафин, Р.А. Сафаров, Р.Т. Зарипов, Ф.М. Калимуллин, А.А. Белов, Р.А. Хасанишин, А.Ф. Сафин**

49

- ◇ Пластмассы: мировые тенденции производства, применения, переработки и утилизации. По материалам выставок К-2019 и Пласт Евразия 2019. **В.В. Абрамов, Н.М. Чалая, О.И. Абрамушкина**

53

Экология

- ◇ Пути решения проблемы снижения токсичности композиционных древесных материалов на карбамидо-, фенолоформальдегидных олигомерах. **Е.М. Разиньков, К.А. Королева, Я.В. Безноско**

61

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 31.08.2020 г.

Уч.-изд. листов 10

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

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60х90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 451

e-mail: info@macizdat.ru

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

Реологические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе функционализированного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита

Rheological properties of organo-inorganic hybrid gels based on functionalized low density polyethylene and clinoptilolite

P.B. KURBANOVA

R.V. QURBANOVA

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences
Azerbaijan State University of Oil and the Industry
najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния температуры на зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига, эффективной вязкости от скорости сдвига, эффективной вязкости от обратной температуры в аррениусовских координатах для нанокompозитов на основе химически модифицированного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита. В качестве объекта исследования использовали исходный функционализированный метакриловой кислотой полиэтилен, наполненный клиноптилолитом, а также гибридные гели на основе наполненного аппретированным клиноптилолитом модифицированного полиэтилена. Построена температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств гибридных гелей, позволяющая прогнозировать температурный режим их переработки методами литья под давлением и экструзии.

Ключевые слова: гибридные гели, скорость сдвига, напряжение сдвига, эффективная вязкость, нанокompозиты, энергия активации

The results of studying the effect of temperature on the dependence of shear rate on shear stress, effective viscosity on shear rate and effective viscosity on reciprocal temperature in Arrhenius coordinates for nanocomposites based on chemically modified low density polyethylene and clinoptilolite are presented. The object of study was the initial polyethylene functionalized with methacrylic acid filled with clinoptilolite, as well as hybrid gels based on modified polyethylene filled with appreted clinoptilolite. A temperature-invariant characteristic of the viscosity properties of hybrid gels is constructed, which allows predicting the temperature regime of their processing by injection molding and extrusion.

Keywords: hybrid gels, share rate, share stress, effective viscosity, nanocomposites, energy of activation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-3-7

Сегодня промышленность выдвигает все более высокие требования к качеству полимерных конструкционных материалов на основе полиолефинов. Выпускаемые в промышленности полиолефины, несмотря на достаточно хорошие физико-механические и технологические характеристики, в определенной степени уступают возросшим требованиям современной техники и технологии [1–3]. Бурный рост таких отраслей промышленности, как машиностроительная, авиационная, судостроительная, автомобильная, военная, космическая техника и т.д., способствовал тому, что они стали основными потребителями высококачественных композитных материалов. Существование постоянной потребности в улучшении эксплуатационных характеристик конструкционных изделий определило необходимость разработки новых методических подходов, способных решить проблему получения полиолефиновых композитных материалов с заданными структурными особенностями и свойствами. Исследования, проводимые в этом направлении, позволили добиться существенного прорыва в улучшении качества полимерных композитов. Следует отметить, что наиболее простым и перспективным оказался метод, основанный на введении минерального наполнителя в состав полимерной матрицы. В этом случае, варьируя тип и концентрацию наполнителя, представляется возможным в значительной степени влиять на характер изменения эксплуатационных характеристик. Проводимые под руководством зав. лабораторией Института полимерных материалов НАН Азербайджана проф. Кахраманова Н.Т. многочисленные исследования в этом направлении показали, что простым смешением компонен-

тов в расплаве не всегда представляется возможным достигнуть желаемого результата [4–6]. Вызвано это тем, что полиолефины очень плохо совмещаются с минеральными наполнителями, поэтому не всегда возможно получить полимерные композиты нужного качества. Поэтому за последние годы значительно возрос интерес к изучению приемов улучшения адгезионного контакта неполярной полимерной матрицы с полярным наполнителем. Использование различных типов аппретов из кремнеорганических соединений, компатибилизаторов, работающих в граничной области полимер-наполнитель, а также химическое модифицирование исходной полимерной матрицы полярными мономерами позволили в определенной степени приблизиться к решению этой непростой проблемы совместимости в органо-неорганических композитных системах. Использование наполнителей наноразмерного уровня в еще большей степени способствовало успешной реализации этого решения [4–6].

Другая проблема заключается в том, что в литературе практически отсутствуют работы, направленные на исследование реологических характеристик аппретированных нанокompозитных материалов на основе полиолефинов и наноразмерных минеральных частиц.

Поэтому представлялось интересным в данной работе всесторонне исследовать и анализировать реологические особенности нанокompозитных полимеров на основе химически модифицированного полиэтилена низкой плотности и аппретированного клиноптилолита.

Экспериментальная часть

В качестве исходного объекта исследования использовали химически модифицированный метакриловой кислотой (МАК) полиэтилен низкой плотности (ПЭМАК). В данном случае ПЭМАК рассматривается как функционализированный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

Исходный ПЭНП характеризовался следующими свойствами: плотность 912 кг/м³, разрушающее напряжение 10,5 МПа, относительное удлинение 250%, показатель текучести расплава (ПТР) – 1,8 г/10 мин.

Процесс привитой сополимеризации ПЭНП с МАК осуществляли в растворе толуола при 110°C при постоянном перемешивании. В качестве инициатора привитой сополимеризации МАК с ПЭНП использовали перекись бензоила. Для предотвращения гомополимеризации в реакционную среду вводили первичный ароматический амин – анилин в количестве 0,005 моль.%, в результате чего образовывался окрашенный комплекс перекиси-амин. Одновременно использование перекиси бензоила и анилина способствует проведению комплексно-радикальной привитой сополимеризации, при которой до минимума сводится реакция гомополимеризации МАК. Степень прививки МАК в ПЭМАК составил 16% масс., концентрацию привитого МАК в составе ПЭМАК определяли в соответствии с разработанной нами методикой ИК-спектрального анализа [7].

Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллическая – $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$. Мелкодисперсный КТЛ был представлен Институтом геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице марки А-11 при максимальной скорости 30000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz (Германия); он составлял 20–110 нм.

Перед тем как наночастицы КТЛ вводили в состав ПЭМАК, наполнитель подвергали аппретированию в течение 8 ч при температуре 90°C в подкисленной HCl (pH = 3,5) дистиллированной воде в присутствии кремнийорганического соединения АГМ-9 (γ -аминопропилтриэтоксисилан) – $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. В результате алкоксидного метода золь-гель синтеза между гидроксильными группами молекул АГМ-9 и КТЛ на поверхности наночастиц формировался в виде «паутины» тонкий монослой сшитой структуры кремнийорганического соединения.

Полимерные нанокомпозиты на основе ПЭМАК и аппретированного КТЛ (АКТЛ) получали в процессе смешения на вальцах при температуре 170°C. После расплавления полимерной матрицы на вальцах в течение 8 минут по частям вводили КТЛ и АКТЛ.

Реологические исследования полимерных материалов проводили на капиллярном реометре марки CEAST MF50 (Instron, Италия) в температурном диапазоне 190–250°C и в интервале нагрузок 3,8–21,6 кг, отношение длины сопла к диаметру капилляра – 24.

Результаты и их обсуждение

Отметим, что реология является не только теоретической базой переработки полимеров, но позволяет с практической точки зрения осуществить правильный выбор температурного режима их переработки методами литья под давлением и экструзии. В связи с этим на практике все более актуальным становится выбор эффективных методов оптимизации технологических процессов, который невозможно осуществить без углубленного изучения реологических характеристик полимерных материалов. Показатель текучести расплава (ПТР) не может быть альтернативой реологическим исследованиям, поскольку он в основном используется для маркировки выпускаемых в промышленности стандартных полимеров. Наряду с этим в литературе практически отсутствуют систематические исследования реологических характеристик аппретированных наполненных полимерных систем, в связи с чем не представляется возможным делать какие-либо прогнозы об их перерабатываемости.

Поэтому в данной работе на примере сравнительно новых типов полимерных материалов всесторонне изучены реологические особенности их течения. В качестве полимерной основы использовали химически модифицированный полиэтилен – ПЭМАК, его нанокомпозиты ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. В работе [8] было показано, что в процессе аппретирования минеральных наполнителей и протекания золь-гель реакции между этокси-группами аппрета и гидроксильными группами минерала КТЛ образуется ковалентная связь. В результате гидролиза и дегидратации ковалентная связь образуется и с гидроксильными группами привитого МАК [8]. В совокупности это обстоятельство приводит к образованию микросшитых структур между наночастицами, ПЭМАК и аппретом. В ряде работ мы показали, как аппретирование наночастиц способствует существенному улучшению термо-деформационных характеристик нанокомпозитов [8, 9]. Поэтому, понимая перспективность разработок в области механо-химического синтеза нанокомпозитов на основе ПЭМАК, ниже приводим результаты их реологических исследований.

На рис. 1 для примера приводятся кривые течения исходного ПЭМАК, ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и аппретированного нанокомпозита ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. В задачу исследования входило установить влияние наполнителя и аппрета на характер изменения реологических кривых в температурной области 170–230°C при нагрузке 3,8–21,6 кг. Как видно из рис.1а, исходный ПЭМАК в рассматриваемом интервале температур и напряжений сдвига не имеет области ньютоновского течения. По всей видимости, это связано с тем, что введение полярного компонента (МАК) в состав ПЭНП способствует тому, что наибольшая ньютоновская область появляется при очень низких значениях напряжения сдвига, т.е. за пределами используемых нагрузок.

Из сопоставительного анализа кривых течения на рис.1б можно заметить, что введение неаппретированного КТЛ в состав ПЭМАК приводит к существенному улучшению текучести расплава, выражающемуся в увеличении скорости сдвига. Чем выше температура

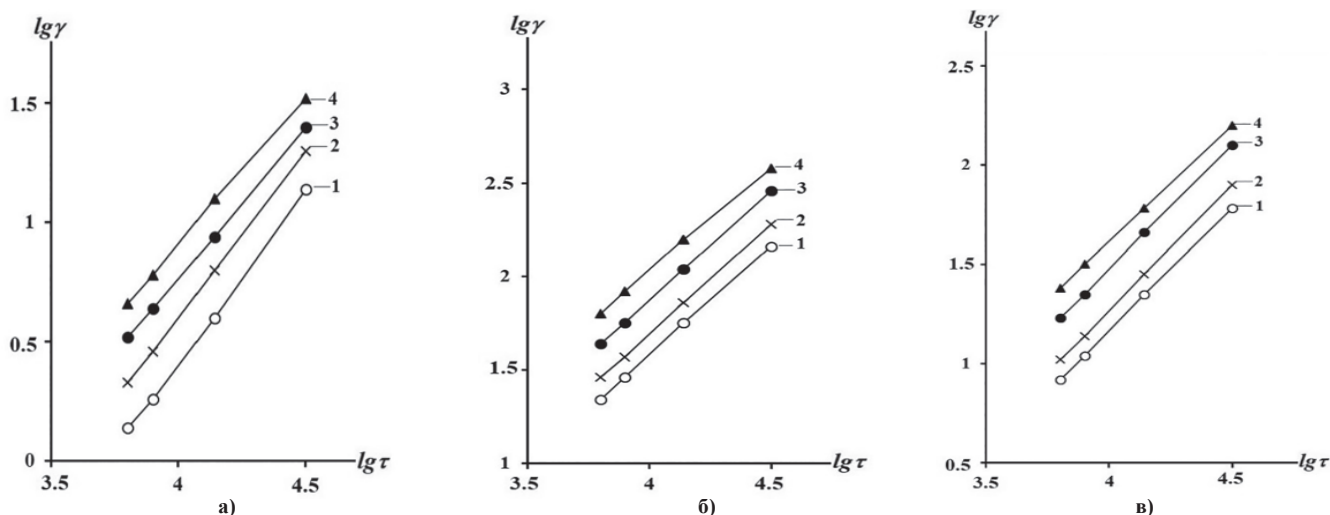


Рис. 1. Кривые течения исходного ПЭМАК (а) и нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% КТЛ (б), ПЭМАК + 5% АКТЛ (в) при различных температурах: 1 – 170°C, 2 – 190°C, 3 – 210°C, 4 – 230°C.

и напряжение сдвига, тем в большей степени наблюдается увеличение скорости сдвига рассматриваемых образцов. В отличие от обычных дисперсных наполнителей, наночастицы имеют развитую поверхность, что в определенной степени способствует усилению адгезии и ориентации на ней макроцепей ПЭМАК [10, 11]. Наличие полярных групп МАК в составе полиэтилена способствует усилению адгезионного контакта. В данном случае увеличение текучести расплава нанокompозитов ПЭМАК + КТЛ может быть обусловлено тем, что в составе КТЛ имеется каолинит со слоистой структурой. Полагаем, что в процессе термомеханического смешения ПЭМАК и КТЛ на горячих вальцах или экструдере происходит интеркаляция макроосементов в межслоевое пространство, которое в дальнейшем сопровождается распадом слоевых структур (экслоиацией) на более мелкие. Такое возрастание текучести расплава в нанокompозитах интерпретируется тем, что в межслоевом пространстве содержатся поверхностно-активные вещества, глицерин и другие полярные жидкости [6]. После распада слоевых структур эти жидкости мигрируют в объем полимерной матрицы и, подобно агентам смазки, способствуют повышению текучести расплава. И действительно, когда наночастицы КТЛ подвергли отжигу в муфельной печи при 500°C, то последующее их введение в состав ПЭМАК уже не приводило к улучшению текучести расплава, а наоборот, к ее ухудшению. В процессе отжига природного КТЛ вся органика, содержащаяся в его составе, практически сжигается. Это обстоятельство свидетельствовало в пользу того, что основной причиной повышения текучести расплава являлась именно органическая часть, содержащаяся в межслоевом пространстве природного КТЛ.

Несколько иначе выглядят кривые течения нанокompозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Анализируя кривые на рис. 1в можно заметить, что по сравнению с композицией ПЭМАК + КТЛ в композитах ПЭМАК + АКТЛ скорость течения несколько снижается, оставаясь всё же выше исходного ПЭМАК. Некоторое снижение скорости сдвига в этих композитах интерпретируется тем, что в процессе аппретирования наночастиц и протекания золь-гель реакции образуются ковалентные связи между гидроксильными группами КТЛ и аппретом. Не исключено, что в процессе термомеханического смешения эти связи образуются и между аппретом и гидроксильными группами ПЭМАК. В конечном итоге в процессе механо-химического синтеза нанокompозита ПЭМАК + АКТЛ в граничных и межфазных областях формируются микросшитые структуры – гибридные гели. Образование гибридных гелей способствует некоторому снижению скорости сдвига при всех температурных режимах, но при этом они сохраняют способность нанокompозитов к переработке методами литья под давлением и экструзии. Иными словами, органо-неорганические гибриды – это полимерные композиты, в которых наноразмерные органические и неорганические компоненты химически связываются между собой с образованием трехмерных пространственных структур на микроуровне.

С целью всестороннего анализа закономерностей течения расплава нанокompозитов представлялось интересным изучить зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига. На рис. 2б в логарифмических координатах приводятся эти зависимости для исходного ПЭМАК и для нанокompозитов ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Сопоставляя кривые

на этих рисунках, можно заметить, что с увеличением скорости сдвига при всех температурах наблюдается закономерное снижение эффективной вязкости расплава рассматриваемых образцов. Как и следовало ожидать, нанокompозиты на основе ПЭМАК + 5% масс. КТЛ характеризуются сравнительно низкими значениями вязкости расплава. Надо отметить, что в отличие от ньютоновских жидкостей в полимерных материалах, которые, как известно, относятся к числу неньютоновских жидкостей, немаловажное значение имеет способность макроцепей образовывать ассоциаты в потоке расплава [6]. В процессе течения этих ассоциатов в одноосном направлении они в результате термодформационного воздействия разрушаются и восстанавливаются с определенной скоростью, стабилизируя тем самым вязкость расплава. Согласно теории Френкеля – Эйринга, превышение скорости распада ассоциатов над скоростью их восстановления сопровождается увеличением скорости сдвига и снижением вязкости расплава [12]. В случае нанокompозитов возникает дополнительный фактор – это наночастицы, которые вносят существенный вклад в характер течения расплава полимера. Действие наночастиц выражается в том, что наряду с гомогенными центрами, образованными из макроосементов, возникают гетерогенные центры зародышеобразования. Гетерогенные центры образуются вокруг наночастиц в результате ориентационных процессов на его поверхности. Принимая во внимание, что ПЭМАК относится к числу полярных полимеров, процесс ориентации макроцепей на поверхности наночастиц происходит с большей интенсивностью. Как было отмечено выше, наночастицы в результате термомеханического воздействия и эксфолиации выделяют агенты смазки, которые облегчают процесс перемещения гетерогенных центров зародышеобразования. Совершенно очевидно, что гетерогенные центры образуют относительно прочные ассоциаты в сравнении с гомогенными. Но вместе с тем гетерогенные ассоциаты макроцепей в какой-то степени еще сохраняют способность к разрушению и восстановлению.

Более сложная и неоднозначная ситуация складывается при исследовании реологических свойств нанокompозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Следует принять во внимание то обстоятельство, что в этих нанокompозитах часть макроцепей химически связана с аппретами и наночастицами. В таком случае будет правильно утверждать, что в расплаве действует довольно сложный механизм течения различных типов ассоциатов. Химически связанные полимер-минеральные системы образуют устойчивые гетерогенные «ассоциаты-гибриды», которые перемещаются в потоке расплава как единое целое. По-видимому, в этих образцах наряду с устойчивыми ассоциатами-гибридами имеются неустойчивые гетерогенные ассоциаты, которые создаются по принципу адгезионных связей между наночастицами и полимерной матрицей. И, наконец, в этих гибридных гелях всегда присутствуют свободные гомогенные ассоциаты макроосементов, которые определяют сравнительно стабильную текучесть расплава.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что химически связанные полимер-минеральные системы в расплаве характеризуются наличием в основном трёх типов ассоциатов. И от того, какой из этих типов превалирует в потоке расплава, зависит эффективная вязкость нанокompозита. Ясно, что если в этой системе превалируют гетерогенные ассоциаты-гибриды, то следует ожидать некоторого роста эффективной вязкости и, соответственно, снижения

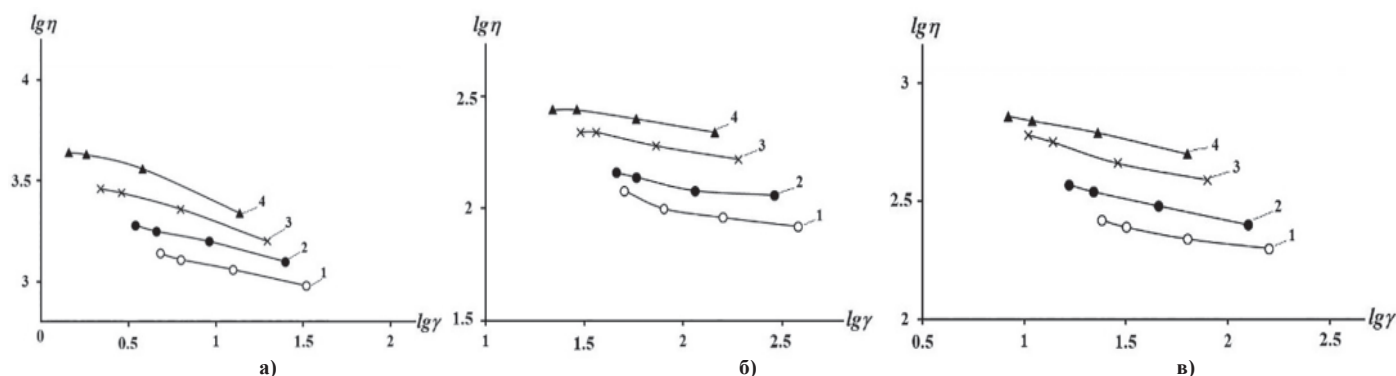


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига для исходного ПЭМАК (а) и нанокompозитов на основе ПЭМАК + 5% КТЛ (б), ПЭМАК + 5% АКТЛ (в) при различных температурах: 1 – 170°C, 2 – 190°C, 3 – 210°C, 4 – 230°C.

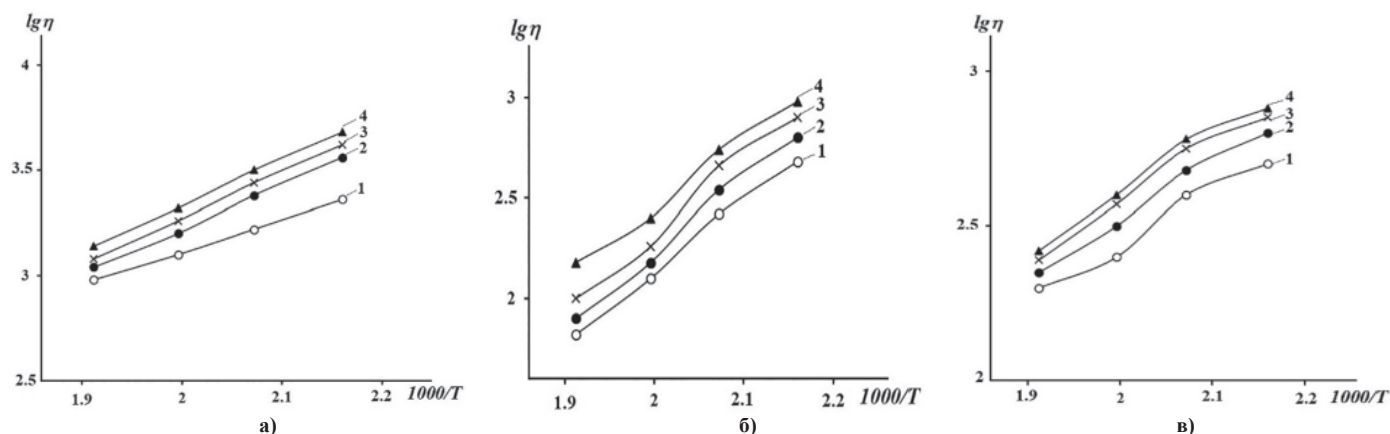


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости расплава от температуры в аррениусовских координатах для ПЭМАК (а) и нанокомпозитов ПЭМАК + 5% масс. КТЛ (б), ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ (в) при различных напряжениях сдвига ($\lg \dot{\gamma}$): 1 – 4,5; 2 – 4,15; 3 – 3,9; 4 – 3,8.

текучести расплава. В то же время, если в расплаве композита преобладают гетерогенные ассоциаты, то с учетом особенностей природных минералов это будет способствовать снижению вязкости расплава.

При анализе реологических свойств композитных материалов важным моментом является исследование зависимости вязкости от температуры. Изучение этой зависимости позволяет получить довольно полное представление о тех процессах, которые имеют место в полимерной матрице в присутствии наноразмерных частиц наполнителя. Исследования, проводимые в этом направлении, позволяют сделать реальные прогнозы относительно поведения полимерной матрицы в вязко-текучем состоянии. На рис. 3 приводится зависимость вязкости от температуры в аррениусовских координатах. Именно эта зависимость позволяет определить термодинамический характер течения полимеров. Приведенные на этом рисунке зависимости имеют преимущественно криволинейный характер, что дает основание определять «кажущуюся» или «точечную» энергию активации. По результатам проведенных расчетов нами было установлено, что энергия активации вязкого течения ПЭМАК изменяется в пределах 31–40 кДж/моль, в композиции ПЭМАК + 5% масс. КТЛ – 57–65 кДж/моль, в композиции ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ – 23–48 кДж/моль. Анализируя полученные данные, можно установить, что введение 5% масс. КТЛ в состав ПЭМАК приводит к существенному росту энергии активации вязкого течения. Следует при этом отметить, что аррениусовская зависимость вязкости от температуры у исходного ПЭМАК выражается в виде прямых линий. Как видно из рис. 3 (б, в), введение КТЛ приводит к криволинейной зависимости вязкости от температуры. Полученные данные имеют важное значение, так как позволяют считать, что при температуре свыше 190°C значение эффективной вязкости резко снижается. По всей вероятности, при более высокой температуре происходит одновременное увеличение скорости разрушения гомогенных и гетерогенных ассоциатов.

Как было показано выше, образцы нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ характеризуются сравнительно низкими значениями энергии активации вязкого течения. Казалось бы, наоборот, образцы, в которых между наночастицами и полимерной матрицей существует химическая связь, должны были иметь высокие значения энергии активации вязкого течения. Однако сам факт снижения величины этого показателя в сравнении с образцами ПЭМАК + 5% масс. КТЛ позволяет рассматривать химический сшитый нанокомпозит как полимерную систему, в которой процесс перемещения ассоциатов носит кооперативный характер.

В процессе переработки полимерных материалов методами литья под давлением и экструзии чрезвычайно важным моментом является регулирование эффективной вязкости расплава в материальном цилиндре [12–14]. Это обусловлено тем, что при низкой вязкости расплава начинается обратный ток расплава, в результате которого резко падает производительность оборудования и увеличиваются энергозатраты. При более высокой вязкости расплава увеличивается нагрузка на шнек, что определенным образом сказывается на ухудшении смешиваемости компонентов смеси, снижении производительности оборудования и ухудшении качества пластмассовых изделий. В связи с этим использование темпера-

турно-инвариантной характеристики композитных материалов позволит прогнозировать температурный режим переработки полимеров.

Так, например, на рис. 4 приводится температурно-инвариантная характеристика зависимости приведенной вязкости ($\lg \eta_r/\eta_0$) от приведенной скорости сдвига расплава композитов ($\lg \dot{\gamma}_0$). Анализ данных, представленных на этом рисунке, показывает, что независимо от типа полимерного материала при очень малых скоростях сдвига наблюдается область наибольшей ньютоновской вязкости.

Когда эффективная вязкость (η_r) приравнивается к наибольшей ньютоновской вязкости (η_0), то выражение $\lg \eta_r/\eta_0$ становится равным нулю. Как видно из этого рисунка, с увеличением приведенной скорости сдвига наблюдается закономерное снижение приведенной вязкости расплава. Экстраполируя эту зависимость в область высоких скоростей сдвига, близких к реальным условиям переработки полимеров, можно определить эффективную вязкость расплава. Сам факт существования универсально-инвариантной характеристики вязкости исходного ПЭМАК и его нанокомпозитов еще раз подтверждает кооперативный характер перемещения ассоциатов макроцепей и их органо-минеральных гибридов в расплаве.

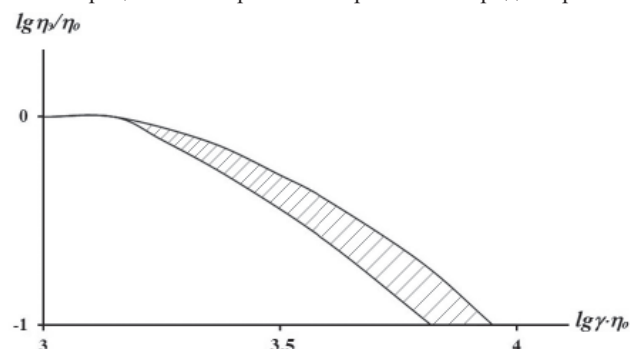


Рис. 4. Температурно-инвариантная характеристика зависимости приведенной вязкости ($\lg \eta_r/\eta_0$) от приведенной скорости сдвига ($\lg \dot{\gamma}_0$) исходного ПЭМАК и нанокомпозитов на основе ПЭМАК + КТЛ и ПЭМАК + АКТЛ.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что, независимо от типа используемой полимерной матрицы, введение природного минерала КТЛ способствует существенному повышению текучести расплава нанокомпозитов. Аппретирование наночастиц КТЛ способствует протеканию золь-гель реакции, которая в конечном итоге приводит к формированию микросшитых структур гибридных гелей. Гибридные гели возникают в результате образования ковалентных химических связей между наночастицами-аппретом-полимерной матрицей. Определены значения кажущейся энергии активации вязкого течения исходного ПЭМАК (31–40 кДж/моль), ПЭМАК + 5% масс. КТЛ (57–65 кДж/моль) и гибридных гелей ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ (23–48 кДж/моль). В результате построения универсально-инвариантной характеристики вязкостных характеристик ПЭМАК и его нанокомпозитов представляется возможным провести экстраполяцию приведенной скорости сдвига в область высоких скоростей сдвига, близких к их переработке методами экструзии и литья под давлением.

Литература

1. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии, Пластические массы, 2007, №10, с. 32–41.
2. Меттьюз Ф., Роллингс Р. Композитные материалы. Механизм и технологии. Изд. Техносфера, 2004, 406 с.
3. Лаптев А.Б., Колпачков Е.Д., Курс М.Г., Лебедев М.П., Луценко А.Н. Разработка методики определения ресурса эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов. //Пластические массы, 2018, №9–10, с. 36–40.
4. Екименко А.Н. Перспективы использования полимерных композитов, гибридно-армированных синтетическим и растительным волокном. //Материаловедение, 2018, №7, с.18–24.
5. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, 2016, №1–2, с.49–57.
6. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Песецкий С.С., Исмаилзаде А.Д. Реологические свойства нанокompозитов на основе клиноптилолита и блок-сополимера пропилена с этиленом. Композиты и наноструктуры, 2018, т.10, вып.1(37), с. 21–27.
7. Кахраманов Н.Т., Кахраманова Х.Т. ИК-спектральный анализ структуры привитых сополимеров ПЭ с акриловыми мономерами. // Азербайдж.химич.журн.,2004, №2, с.156–158.
8. Кахраманов Н.Е., Курбанова Р.В., Косева Н.С., Кахраманлы Ю.Н., Мамедли У.М. Гибридные нанокompозиты на основе полипропилена и клиноптилолита. // Пластические массы, 2019, №3–4, с.32–34.
9. Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Гибридные нанокompозиты на основе функционализированного полиэтилена высокой плотности и аппретированного бентонита. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №7, с.17–25.
10. Петухова М.Д., Езерницкая М.П., Пиминова К.С., Кравченко Т.П. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов. //Пластические массы, 2018, №3–4, с.3–9.
11. Аскадский А.А., Мацеевич Т.А., Кондращенко В.И. Зависимость нулевой вязкости сдвига от химического строения полимера. //Пластические массы, 2018, №11–12, с.7–12.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия. 1985. 240 с.
13. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Композитные материалы на основе полипропилена и модифицированного Na⁺-монтмориллонита. //Пластические массы, 2018, №9–10, с.55–59.
14. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокompозитов: фрактальная модель. //Материаловедение, 2019, №7, с.19–22.

Ионогенные гелеобразующие привитые на крахмал (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот

Ionogenic gel-forming (co)polymers of N-vinyl succinimide, N-vinylsuccinamic and acrylic acids grafted on starch

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

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

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Получены привитые на крахмал гелеобразующие (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот с использованием иницирующей редокс-системы или в результате γ -облучения ^{60}Co . Определена зависимость уровня сорбционных свойств (со)полимеров относительно биоактивных соединений (БАС), их водопоглощения и набухания от условий процесса (со)полимеризации. Установлена способность композиционных сополимеров к высокому влагопоглощению, связыванию и пролонгированному высвобождению БАС и возможность их использования в биомедицинских целях.

Ключевые слова: гелеобразующие (со)полимеры, крахмал, привитые (со)полимеры, N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовая кислота, акриловая кислота, сорбция, пролонгирование, биоактивные соединения

Gel-forming (co)polymers of N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic and acrylic acids grafted on starch were obtained using an initiating redox system or as a result of ^{60}Co gamma irradiation. The dependence of the level of sorption properties (co)of polymers relative to bioactive compounds (BAC), their water absorption and swelling on the conditions of the (co) polymerization process has been determined. The ability of composite copolymers to high moisture absorption, binding and prolonged release of BAC and the possibility of their use for biomedical purposes has been established.

Keywords: gel-forming (co)polymers, starch, grafted (co)polymers, N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic acid, acrylic acid, sorption, prolongation, bioactive compounds

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-8-11

Развивается и расширяется диапазон исследований, направленных на разработку методов получения, изучение свойств и возможных областей применения полимерных гелеобразующих веществ, композиций, материалов. Используются разные способы усиления гелеобразующих сорбционных свойств, в том числе проведение модификации в результате прививки на гелеобразующие природные и синтетические полимеры фрагментов других гидрофильных веществ. Чаще всего в качестве модифицируемой матрицы используют поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу, эфиры целлюлозы, крахмал [1–6]. Для повышения гидрофильности, сорбционной, поглотительной, водоудерживающей, гелеобразующей способностей полимера на роль модификатора выбирают полиакриламид, полиакриловую и другие кислоты [1, 2]. Гелеобразующий биосовместимый сорбент неорганических и органических веществ получен на основе композиции взаимопроникающих (со)полимеров поливинилового спирта и N-винилсукцинаминовой кислоты [7].

Целью данной работы явилось получение привитых на крахмал гелеобразующих (со)полимеров N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот при различных условиях иницирования процесса (со)полимеризации с последующей модификацией полученных сополимеров, исследование сорбционных гелеобразующих свойств полученных полимерных композиций и определение возможного направления их применения.

В работе использовали крахмал картофельный (ГОСТ Р 53876-2010); акриловую кислоту – продукт ОАО «Акрилат», г. Дзержинск (двукратно перегнанную); N-винилсукцинимид, полученный по известной методике [8]; персульфат аммония, х.ч. (ГОСТ 20478-75); сульфит натрия, высший сорт (ГОСТ 5644-75); натрия гидроксид (ГОСТ 4328-77); соляную кислоту (ГОСТ 3118-77); ацетон (ГОСТ 2603-79); диоксан (ГОСТ 10455-80); изопропиловый спирт, (ГОСТ 9805-84); хлороформ (ГОСТ 20015-88).

Получение привитых на крахмал (со)полимеров полиакриловой кислоты (Кр-ПАК) и поли-N-винилсукцинимид (Кр-ПВСИ) проводили в сопоставимых условиях. При проведении процесса сополимеризации в случае вещественного иницирования выбор концентрации и соотношения компонентов определен образующейся вязкостью реакционной среды и условиями, аналогичными процессам с участием крахмала.

При проведении привитой сополимеризации акриловой кислоты (АК) на крахмал (Кр) в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали крахмал (4 г), дистиллированную воду (35 см³), нагревали при перемешивании до 70°C до образования однородной гелеобразной массы. Затем гель охлаждали до 40–35°C, добавляли в колбу АК (2,304 г), инициатор персульфат аммония (ПА) в водном растворе, при перемешивании нагревали реакционную массу до 95°C и вели процесс в течение 10 ч.

Таблица 1. Условия получения привитых сополимеров Кр-ПАК и Кр-ПВСИ.

Сополимер	Количество компонентов реакционной среды											Выход, %***
	Вода, г	Крахмал (Кр)		Акриловая кислота (АК)			Винилсукцинимид (ВСИ)			Инициатор (ПА)		
		г	% *	моль	г	% *	моль	г	% *	% **	г	
Кр-ПАК	40	4	10	0,032	2,304	5,75				1	0,023	49,9
Кр-ПВСИ	40	4	10				0,032	4	10	1	0,04	52,5

Примечание: * % указан относительно массы воды; ** количество инициатора ПА указано в % от массы мономера;

*** выход указан относительно исходного количества мономеров АК и ВСИ.

Привитую сополимеризацию N-винилсукцинимид (ВСИ) на крахмал осуществляли также в водной среде. Последовательно растворяли в дистиллированной воде в колбе ВСИ (4 г), добавляли и диспергировали Кр (4 г), нагревали при перемешивании до 70°C и образования прозрачной гелеобразной массы, вводили иницирующую систему персульфат аммония – сульфит натрия (ПА-СН), нагревали реакционную среду до 95°C и вели процесс при перемешивании 10 ч.

Количество ПА составляло 1% масс. от массы взятого в опыт мономера (АК или ВСИ). В случае (со)полимеризации ВСИ использовали редокс-систему (ПА–СН) при эквимольном соотношении ПА/СН. Мономеры АК и ВСИ были взяты в одинаковом количестве 0,032 моль. Условия проведения привитой на крахмал сополимеризации и получения (со)полимеров Кр-ПАК и Кр-ПВСИ приведены в таблице 1.

Продукт сополимеризации Кр-ПАК выделяли из реакционной среды осаждением в изопропиловый спирт (ИПС) с последующей дополнительной промывкой, которая позволяет отделить продукт реакции от АК и образовавшейся, но возможно не связанной ПАК.

Выделенный и высушенный при 50°C/1,33 кПа продукт представляет собой порошок белого цвета. В ИК-спектрах (ИК-Фурье спектрометр IR Tracer-100) сополимера Кр-ПАК наблюдается полоса поглощения при 1700 см⁻¹, характерная для –C=O группы кислоты, и при 1120 см⁻¹, соответствующая эфирной связи с участием –ОН групп крахмала. По результатам потенциометрического титрования (рН-метр ЭВ-74) выход продукта как отношение количества привитой ПАК к количеству взятой в реакцию АК составил 49,91% с учетом неизменности массы Кр (табл. 2).

Продукт сополимеризации Кр-ПВСИ выделяли из реакционной среды осаждением в диоксан, являющийся растворителем для ВСИ и ПВСИ, не привитого к крахмалу, и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы. Для дополнительной очистки от следов ВСИ и возможно гомополимера ПВСИ промывали высушенный порошкообразный полимер хлороформом, в котором растворимы ВСИ и ПВСИ, и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы.

В ИК-спектрах продукта наблюдаются полосы поглощения при 1760 см⁻¹ и 1690 см⁻¹, характерные для –C=O связи в цикле ВСИ, и при 1120 см⁻¹, свидетельствующая об образовании простых эфирных связей в результате прививки ВСИ (ПВСИ) через –ОН группы крахмала.

Для определения количества ВСИ, привитого на Кр, количественно выделяли перешедшие в раствор ПВСИ/ВСИ при высаждении продукта реакции в результате обработки его диоксаном. Выделение ПВСИ/ВСИ проводили после концентрирования раствора в диоксане путем отгонки растворителя при 50°C и пониженном давлении. ПВСИ высаждали в ацетон и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы. Количество привитого ПВСИ, рассчитанное по разности масс введенного в реакцию ВСИ и выделенного в диоксан и ацетон ПВСИ / ВСИ, составило 52,5% от теоретически возможного, а содержание ПВСИ в Кр-ПВСИ составило 34,42%.

Анализ продукта Кр-ПВСИ показал содержание азота 3,914% масс. и 34,94 % масс. ПВСИ, что хорошо соответствует рассчитанному по результатам высаживания Кр-ПВСИ и ПВСИ (табл. 2).

Синтезированный сополимер Кр-ПВСИ, в отличие от крахмала, набухает в воде мало. С целью получения полимера, обладающего высокой сорбционной, влагопоглощающей, ионообменной способностью, в том числе с биоактивными агентами (Na, K, R-NH₂ и др.) проведена модификация привитого сополимера Кр-ПВСИ в результате полимераналогичных превращений в условиях щелочного гидролиза фрагментов ПВСИ в присутствии NaOH до поли-N-винилсукцинаминной кислоты в виде её соли (ПВСАК(Na)) в составе сополимера Кр-ПВСАК(Na). Условия проведения реак-

ции в цепях Кр-ПВСИ соответствовали ранее разработанным при получении поли-N-винилсукцинаминной кислоты и сополимера винилового спирта с N-винилсукцинаминной кислотой [9].

К расчетному количеству сополимера Кр-ПВСИ загружали водный раствор NaOH с массовой долей 5% в количестве, соответствующем 1,2 моль NaOH на 1 моль звеньев ВСИ в сополимере, и вели процесс гидролиза при 60°C в течение 2 ч. Образовавшийся гелеобразный продукт выгружали в ёмкость с дистиллированной водой, измельчали при перемешивании, добавляли эквивалентное относительно введенного в реакцию NaOH количество концентрированной HCl, перемешивали при 20–25°C, отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали дистиллированной водой, чередуя с отжимом на фильтре, до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия следов ионов хлора. Получали в результате нейтрализации реакционной среды и ионного обмена –COONa групп до –COOH групп сополимер Кр-ПВСАК. Гель сополимера измельчали, продавливая через мелкаячеистую сетку, выделяли путем дегидратации и осаждения ацетоном и сушили тонкодисперсный порошок белого цвета при 50°C/1,33 кПа.

Степень превращения звеньев ВСИ в составе Кр-ПВСИ находили по результатам потенциометрического титрования полученного продукта, определения в его составе звеньев ВСАК и сравнения с содержанием звеньев ВСИ в сополимере Кр-ПВСИ. В качестве титранта использовали водный раствор гидроксида натрия с концентрацией с(NaOH) = 0,1 моль/дм³. Для полученных образцов Кр-ПВСАК из Кр-ПВСИ степень превращения достигает 98% (табл. 2).

Количество ионогенных групп –COOH (звеньев ВСАК и АК в ПАК) и, соответственно, сорбционную ёмкость относительно ионов натрия находили аналогично определению обменной ёмкости ионитов (ГОСТ 20255.1-89) с использованием потенциометрического титрования.

Способность полученных привитых сополимеров Кр-ПВСАК и Кр-ПАК к влагопоглощению и набуханию в воде значительно, в 2–3 раза, превышает сорбционную способность крахмала (табл. 3). Если набухший в воде образец ионизировали до образования Кр-ПАК(Na) или Кр-ПВСАК(Na) добавлением расчетного эквивалентного количества NaOH, то влагопоглощение увеличивалось соответственно до 40 г/г и 58 г/г. Влагопоглощение и набухание сополимеров определяли, как описано ранее, с использованием тигля-фильтра с пористым дном [7]. Сополимер с известной массой загружали в тигель, погружали его в ёмкость с дистиллированной водой, выдерживали 8 ч при температуре 20±2°C, вынимали тигель из воды и после стекания непоглощенной воды взвешивали его с набухшим полимером. Отношение массы поглощенной воды к массе полимера (г/г) отражало способность и степень набухания исследуемых сополимеров.

С целью повышения сорбционной способности, влагопоглощения и набухания исследовали возможность получения сополимеров крахмала в результате привитой (со)полимеризации АК или ВСИ под воздействием γ -облучения изотопа ⁶⁰Co (установка МРК- γ 20 ⁶⁰Co).

Соотношение реагентов Кр и АК использовали такое же, как при вещественном иницировании. Крахмал диспергировали в дистиллированной воде до образования однородной гелеобразной массы, вводили АК в водном растворе, перемешивали до однородного состояния реакционной системы и загружали по 5 см³ в пробирки. γ -облучение проводили при дозах в диапазоне 5·10⁴–2·10⁵ Гр в присутствии кислорода воздуха. Образовавшийся бесцветный плотный продукт измельчали, многократно промывали изопропиловым спиртом, затем дополнительно проводили очистку от свободной образовавшейся полиакриловой кислоты экстракцией изопропанолом в аппарате Сокслета и сушили до постоянной массы при 50°C/1,33 кПа.

Таблица 2. Результаты анализа и состав полученных привитых сополимеров Кр-ПВСИ, Кр-ПВСАК и Кр-ПАК.

Сополимер	Содержание ПВСИ в сополимере					Содержание ПВСАК и ПАК в сополимере		
	по результатам высаживания			по содержанию азота		Группы –COOH, % масс	Группы ПВСАК, % масс	Группы –ПАК, % масс
	Свободный ПВСИ, г	ПВСИ в сополимере		N, % масс.	ПВСИ, % масс			
Кр-ПВСИ	1,9	2,1	34,42	3,914	34,94	11,89	37,8	
Кр-ПАК						13,98		22,36

Сравнение ИК-спектров крахмала до и после γ -облучения с ИК-спектром продукта его модификации полиакриловой кислотой свидетельствует об образовании привитого сополимера γ -Кр-ПАК. В ИК-спектрах сополимера наблюдаются полосы поглощения при 1700 см^{-1} и 1120 см^{-1} .

Количество привитой ПАК в составе γ -Кр-ПАК, которое определяли по результатам титрования –COOH групп, как и для сополимера, полученного при вещественном иницировании, мало зависит от дозы γ -облучения реакционной массы (табл. 4). Владопоглощение и набухание образцов сополимеров γ -Кр-ПАК, полученных под воздействием различных доз γ -облучения, выше, чем у сополимеров Кр-ПАК изученных ранее, но уменьшается при возрастании дозы облучения (табл. 3).

Сравнение содержания ПАК в сополимерах γ -Кр-ПАК и результатов их влагопоглощения в зависимости от полученной дозы облучения свидетельствует о протекании межмолекулярной сшивки привитых цепей ПАК. Вероятность образования межмолекулярных макроцепей возрастает с увеличением дозы γ -облучения. С одной стороны, появление межмолекулярных сшивок способствует повышению влагоудержания и набухания сополимеров γ -Кр-ПАК, с другой стороны, приводит к образованию более плотной сетчатой структуры в сополимере и соответственно снижению способности к набуханию.

Получение сополимера γ -Кр-ПВСИ при γ -иницировании проводили с использованием реагентов, взятых в тех же соотношениях, что и при сополимеризации под воздействием редокс-системы. Диспергировали крахмал в части расчетного количества дистиллированной воды при 40–45°C до образования однородного геля, добавляли при перемешивании ВСИ, растворенный в другой части от общего расчетного количества воды, получали при 20–25°C реакционноготовую композицию, которую загружали по 5 см^3 в ампулы. Образцы подвергали γ -облучению в дозах от $5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ Гр. Параллельно проводили γ -облучение отдельно взятых компонентов: геля крахмала и водного раствора ВСИ.

Облученные образцы, содержащие ПВСИ, представляли собой плотную гелеобразную массу белого цвета. Образец облученного крахмала имел вид плотного бесцветного геля.

Облученные продукты для отделения от оставшейся воды многократно, чередуя с отфильтровыванием, обрабатывали ацетоном. Крахмал выделялся в виде тонкодисперсного порошка, а ПВСИ и композиция γ -Кр-ПВСИ выделялись в виде крупных частиц, кото-

рые после сушки измельчали, ещё обрабатывали ацетоном и сушили при 50°C/1,33 кПа.

ПВСИ, полученный в результате облучения ВСИ в водном растворе, не растворялся в органических растворителях, в отличие от ПВСИ, полученного при воздействии редокс-системы.

Для дополнительной очистки облученной композиции γ -Кр-ПВСИ от возможно образовавшегося и не связанного с крахмалом гомополимера ПВСИ его подвергали экстракции хлороформом в аппарате Сокслета.

Анализ ИК-спектров очищенного и высушенного продукта показал наличие полос при 1760 см^{-1} и 1690 см^{-1} , характерных для поглощения группы –C=O сукцинимидного цикла, и полосы при 1120 см^{-1} , свидетельствующей об образовавшихся простых эфирных связях в результате прививки ВСИ (ПВСИ) к крахмалу. Интенсивность полосы поглощения при 1120 см^{-1} значительно больше по сравнению с ИК-спектром сополимера Кр-ПВСИ, полученного при вещественном иницировании. Анализ содержания азота в сополимерах γ -Кр-ПВСИ показал вхождение ВСИ 91–95% от взятого в реакцию в зависимости от дозы облучения (табл. 4).

С целью повышения гидрофильности, сорбционной, влагопоглощающей способности сополимер γ -Кр-ПВСИ подвергли щелочному гидролизу в условиях, аналогичных исследованным ранее для модификации Кр-ПВСИ.

В реактор, снабженный мешалкой, загружали определенное количество сополимера γ -Кр-ПВСИ, затем при перемешивании водный раствор NaOH с массовой долей 5% и вели процесс при 20°C в течение 5 ч. Общее количество раствора и, соответственно, NaOH использовалось в расчете 1,2 моль NaOH на 1 моль ВСИ в составе сополимера γ -Кр-ПВСИ.

По мере протекания гидролиза в привитых цепях ПВСИ до образования ПВСАК(Na) наблюдалось постепенное увеличение набухания модифицируемого сополимера и образование гелеобразной массы. По визуальной оценке объем образовавшегося геля зависел от величины полученной сополимером дозы γ -облучения и уменьшался с возрастанием дозы.

В полученный гелеобразный бесцветный продукт добавляли эквивалентное относительно ранее введенного в реакцию NaOH количество HCl и перемешивали в течение 1 ч. В результате протекающего ионного обмена в цепях –ПВСАК(Na) до –ПВСАК и нейтрализации реакционной среды наблюдалось уменьшение объема геля, особенно для образца γ -Кр-ПВСАК, подвергнутого дозе

Таблица 3. Способность к влагопоглощению привитых сополимеров крахмала, полученных при разных способах иницирования (со)полимеризации.

Сополимер	Величина влагопоглощения (г/г) (со)полимерами, полученными в указанных условиях иницирования					
	Без прививки	Вещественное иницирование ПА; ПА-СН	γ -облучение ^{60}Co в дозах, Гр			
			I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$
Крахмал (Кр)	9,1		11	8,5	–	–
Кр-ПАК		17	167	43	–	8,2
Кр-ПАК(Na)		40	–	–	–	–
Кр-ПВСАК		28	235	95	52	60
Кр-ПВСАК(Na)		58	–	–	–	–

Таблица 4. Выход привитых на крахмал (со)полимеров в результате радиационной полимеризации под действием γ -облучения ^{60}Co .

Сополимер	Выход (%) полимера в результате γ -облучения в указанной дозе, Гр			
	I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$
Кр-ПАК	89,5	93	н.д.	9,4
Кр-ПВСИ *	91,7	94,3	95	95
Кр-ПВСАК **	92	92	91	90,8

Примечание: Выход привитых –ПАК, –ПВСИ, –ПВСАК определен относительно исходного количества мономеров АК и ВСИ.

* – определено по содержанию азота в Кр-ПВСИ; ** – определено по содержанию –COOH групп и с учетом содержания –ПВСИ перед проведением полимераналогичных превращений до –ПВСАК.

Таблица 5. Сорбционная способность привитых на крахмал (со)полимеров, полученных в разных условиях (со)полимеризации.

Сополимер	Величина сорбции относительно ионов Na^+ и БАС сополимером (10^3 , моль/г), полученным в указанных условиях							
	Сорбция Na^+ сополимером, полученным при иницировании				Сорбция БАС сополимером в результате иницирования полимеризации γ - ^{60}Co , Гр			
	вещественном	радиационном γ - ^{60}Co , Гр						
		I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$	I $5 \cdot 10^4$	IV $2 \cdot 10^5$	
Кр-ПАК	3,1	4,72	4,84	–	4,86	4,75	4,90	
Кр-ПВСАК	2,75	3,58	3,58	3,56	3,56	3,62	3,60	

γ -облучения $5 \cdot 10^4$ Гр, минимальной из использованных в эксперименте.

Гель отфильтровывали на вакуум-филтре, многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия следов хлора, диспергировали через мелкоячеистую сетку, высаживали и дегидратировали ацетоном; порошкообразный продукт сушили при $50^\circ\text{C}/1,33$ кПа до постоянной массы.

По указанному ранее методу определяли сорбционную (обменную) ёмкость и содержание образовавшихся в результате гидролиза и ионного обмена звеньев ВСАК в сополимерах γ -Кр-ПВСАК. Содержание ионогенных групп и звеньев –ВСАК в сополимерах, полученных в результате γ -облучения, превосходит содержание таких групп в сополимере Кр-ПВСАК, полученном при иницировании редокс-системой, что коррелирует с результатами о содержании азота в сополимерах (табл. 4).

Сравнение результатов анализа содержания в сополимерах γ -Кр-ПВСИ привитых макроцепей –ПВСИ и содержания в них после модификации ионогенных структур –ПВСАК свидетельствует о высокой степени завершенности превращения в цепях –ПВСИ до ПВСАК.

Тенденция к уменьшению степени превращения –ПВСИ в сополимерах, подвергшихся большей дозе γ -облучения, может быть обусловлена образованием более плотной сетки межмолекулярных цепей и снижением доступности функциональной группы. Такое отличие наблюдается и в способности к влагопоглощению и набуханию сополимеров γ -Кр-ПВСАК (дозы γ -облучения I, II, III, IV). Влагопоглощение образцов γ -Кр-ПВСАК (II, III, IV) значительно меньше, чем для γ -Кр-ПВСАК (I), что обусловлено меньшим количеством ионогенных групп, а также увеличением количества и уплотнением межмолекулярных мостичных связей.

Полученные гелеобразующие ионогенные сополимеры обладают способностью сорбировать биоактивные агенты, удерживать и выделять их во времени, пролонгированно при контакте с влажной средой. Сорбционная способность сополимеров Кр-ПВСАК была определена не только относительно биоактивных ионов Na^+ , но и в отношении биоактивного соединения (БАС) – триметиланилида диэтиламиноуксусной кислоты, обладающего местноанестезирующим действием [10].

Определение проводили по разработанному ранее методу [7]. В водном растворе БАС с известной концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ диспергировали исследуемый образец сополимера и выдерживали при их контакте в течение 24 ч при $20\text{--}22^\circ\text{C}$. О количестве сорбированного и выделившегося из сополимера БАС судили по результатам десорбции БАС в водную среду. Сополимер с сорбированным БАС помещали в бюкс, добавляли фиксированное количество дистиллированной воды, через каждые 24 ч отбирали воду для определения в ней содержания БАС и заливали в бюкс свежую порцию воды. Количество выделившегося БАС определяли с использованием его УФ-спектра при длине волны 240 нм (УФ-спектрофотометр UV-1800). Десорбция исследуемого БАС в количестве, поддающемся определению с помощью УФ-спектроскопии, продолжалось 7 суток. Сорбционная ёмкость исследуемых сополимеров Кр-ПВСАК относительно триметиланилида диэтиламиноуксусной кислоты близка к значениям сорбционной способности в отношении ионов Na^+ (табл. 5).

Полученные результаты определяют возможность взаимодействия полимер–БАС не только за счет ионогенных групп, но и за счет водородных связей и дисперсионных сил с фрагментом крахмала в сополимере Кр-ПВСАК.

Синтезированные привитые сополимеры полиакриловой или поли-N-винилсукцинаминовой кислот на крахмал обладают высоким уровнем влагопоглощения, способны сорбировать БАС с последующим пролонгированным их высвобождением, что определяет возможность их использования в качестве сорбирующих тампонажных средств биомедицинского назначения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (гос. задание проект 785.00.X6019).

Литература

1. Дмитриев И.Ю., Иванов В.П., Боброва Н.В., Зоолшоев З.Ф., Курьиндин И.Е., Ельяшевич Г.К. Гибридные гидрогели на основе сшитой полиакриловой кислоты и поливинилового спирта как электроуправляемые искусственные мускулы // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, № 11. – С. 1472–1480.
2. Буянов А.Л., Гофман И.В., Божкова С.А., Сапрыкина Н.Н., Кочиш А.Ю., Нетылько Г.И., Хрипунов А.К., Смыслов Р.Ю., Афанасьев А.В., Панарин Е.Ф. Композиционные гидрогели на основе полиакриламида и целлюлозы: синтез и функциональные свойства // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 639–646.
3. Скотникова Д.С., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами // Журн. прикл. химии. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 599–604.
4. Лаздрин Р.Ю., Чернова В.В., Бабунова М.В., Захаров В.П., Кулиш Е.И. О возможности получения мягких лекарственных форм на основе водных растворов сукциамида хитозана в присутствии модифицирующих добавок // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 74–80.
5. Артюхов А.А., Моргачева А.А., Кусков А.Н., Штильман М.И. Биодegradуемые макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 4. – С. 2–8.
6. Покровская Е.А., Макаров С.В., Аманова А.В., Кудрик Е.В. Получение модифицированного крахмала с использованием системы пероксид водорода-диоксид тиомочевина // Журн. прикл. химии. – 2019. – Т. 92, № 11. – С. 1416–1419.
7. Shal'nova L.I., Lavrov N.A. Gel-Forming Compounds on the Basis of Derivatives of (Co)Polymers of N-Vinyl Succinimide and Poly(Vinyl Alcohol) as Biofunctional Sorbents // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, № 1. – P. 96–99.
8. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимидов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
9. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 19 (45). – С. 55–60.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд. – М.: Новая волна, издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.

Экспериментальное исследование влияния волокнистых наполнителей на свойства полиолефинов

An experimental study of the effect of fibrous fillers on the properties of polyolefins

*Н.С. АБЕД¹, С.С. НЕГМАТОВ¹, Г. ГУЛЯМОВ¹, К.С. НЕГМАТОВА¹, Н.Х. ЮЛДАШЕВ²,
М.Н. ТУХТАШЕВА¹, Ш.А. БОЗОРБОЕВ¹, Ш.О. ЭМИНОВ¹, О.Х. АБДУЛЛАЕВ¹,
Ф.М. НАВРУЗОВ¹, М.М. САДЫКОВА¹*

*N.S. ABED¹, S.S. NEGMATOV¹, G. GULYAMOV¹, K.S. NEGMATOVA¹, N.KH. YULDASHEV²,
M.N. TUKHTASHEVA¹, SH.A. BOZORBOEV¹, SH.O. EMINOV¹, O.KH. ABDULLAEV¹,
F.M. NAVRUZOV¹, M.M. SADYKOVA¹*

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

² АО «Узбекнефтегаз», 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 JSC "Uzbekneftegaz", Tashkent, Uzbekistan
abed.n.s@inbox.ru

Приведены результаты исследования зависимостей физико-механических и триботехнических свойств полиолефинов от содержания волокнистых наполнителей. Установлены оптимальные содержания волокнистых наполнителей в составе полимерной композиции. Разработаны оптимальные составы антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов функционального назначения, обладающие достаточно высокими физико-механическими и триботехническими свойствами.

Ключевые слова: полимер, композиция, полиэтилен высокой плотности, полипропилен, наполнитель, хлопковый лент, стекловолокно, хлопок-сырец, свойство, плотность, объемная усадка, коэффициент трения, температура в зоне трения, величина заряда статического электричества в зоне трения, интенсивность изнашивания

The results of a study of the dependences of the physical-mechanical and tribotechnical properties of polyolefins on the content of fibrous fillers are presented. The optimal content of fibrous fillers is established. Optimum compositions of functional antifriction-wear-resistant composite materials have been developed that have sufficiently high physical, mechanical and tribotechnical properties.

Keywords: polymer, composition, high density polyethylene, polypropylene, filler, cotton lint, fiberglass, raw cotton, property, density, volume shrinkage, friction coefficient, temperature in the friction zone, static electricity charge in the friction zone, wear rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-12-15

Введение

Как известно, в промышленном производстве полимеры в основном применяются в виде наполненных композиционных материалов, так как наполнители повышают те или иные физико-механические и эксплуатационные свойства и открывают возможность более широкого применения полимерных композиций в различных отраслях промышленности. В этом аспекте имеются многочисленные работы по исследованию структуры, состава и свойств полимерных композиционных материалов [1–8].

Существующие полимерные материалы и композиции на их основе ещё не находят широкого применения в рабочих органах машин и механизмов различных отраслей машиностроения, в частности, в оборудовании для хлопкоперерабатывающей промышленности. Причиной этого является нехватка глубоких исследований в области триботехнических, демпфирующих и других важнейших физико-механических свойств, а также разработок по созданию надежных износостойких, антифрикционных и антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов на основе местных сырьевых ресурсов и эффективной технологии их получения, а также изготовления из них машиностроительных изделий и деталей конструкционного и специального назначения.

Для роста производства и создания экспортоспособной продукции необходимо создание новых композиционных полимерных материалов (КПМ), получаемых с использованием ингредиентов на основе местных сырьевых ресурсов, для различных отраслей машиностроения. Поэтому особый интерес представляет выбор оптимального количества наполнителя при разработке композиционных полимерных материалов.

В связи с этим одной из технических проблем является разработка ударопрочных, износостойких, антифрикционных и антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов с использованием местных сырьевых ресурсов и технологии изготовления из них машиностроительных изделий и деталей для трущихся пар рабочих органов машин и механизмов, используемых в машиностроительной промышленности.

Объекты и методы исследования

В качестве матричного полимера принят полиэтилен высокой плотности (ПЭВП-HDPE) марки I-0754 плотностью 0,954 г/см³ с показателем текучести расплава (ПТР) 6,70 г/10 мин и полипропилен марки 05П10-20 с индексом расплава 1,2–3,6 г/10 мин и плотностью 0,905 г/см³, производимые Шуртанским и Уст-Юртским газохимическими комплексами. В качестве волокнистых

наполнителей использованы стекловолокно (ТУ 5-11-191-70) и хлопковый линт (ГОСТ РУз 3818-95). Технические характеристики выбранных наполнителей приведены в таблице 1.

Исследование проводили по показателям: плотность композита по ГОСТ 15139, удельная ударная вязкость по ГОСТ 4647, предел прочности при изгибе по ГОСТ 4648, твердость по Бринеллю по ГОСТ 4670, усадка (объемная) по ГОСТ 18616.

Волокнистые наполнители – стекловолокно и хлопковый линт – вводили в рецептуру композита от 5 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. полиэтилена высокой плотности и полипропилена.

Композицию, содержащую связующее (полиэтилен или полипропилен), волокнистые наполнители – стекловолокно и хлопковый линт, готовили известными способами [9, 10], например, сухим смешением всех компонентов. Для получения композиции в смеситель загружали дозированные в определенном соотношении компоненты смеси и перемешивали в течение 30–50 мин. Полученную таким образом смесь загружали в бункер литьевой машины, откуда она поступала в литьевой цилиндр, нагретый до 493–533 К. Опытные образцы композиций на основе ПЭВП и ПП для испытаний отливали методом литья под давлением при давлении 85–90 и 110–120 МПа при температуре 493 и 513 К соответственно.

При проведении исследований по изучению триботехнических свойств композитов в качестве контртела был взят хлопок-сырец разновидности С-6524 – первого сорта, машинного сбора, кондиционной влажности и засоренности 3,6%. Причем за основные триботехнические показатели были приняты: коэффициент трения, интенсивность изнашивания, температура в зоне трения и величина заряда статического электричества композиций при взаимодействии с хлопком-сырцом. Коэффициент трения, интенсивность изнашивания, температуру и величину заряда статического электричества в зоне трения композиций и хлопка-сырца определяли на дисковом трибометре в соответствии с ГОСТом [11].

Интенсивность изнашивания композиций при трении с хлопком-сырцом измеряли профилометрированием поверхности образца с помощью профилографа-профилометра модели 201. Температуру в зоне трения композиций и хлопка-сырца определяли при помощи потенциометра типа ПП-63. Образующиеся заряды в зоне трения снимали при помощи электродов. Величину заряда статического электричества определяли, измеряя величину потенциала при помощи вольтметра С-50 по методике, описанной в работах [9–10]. Съем зарядов производился с помощью датчика.

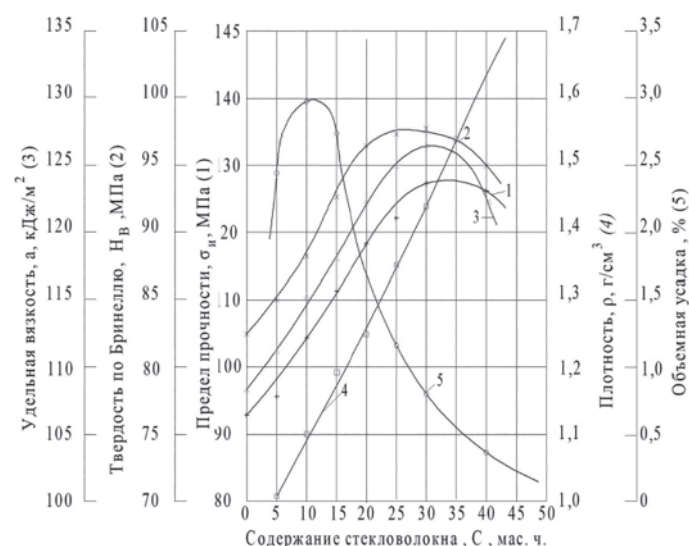


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств полипропилена от содержания стекловолокна при $P = 0,02$ МПа и $V = 2,0$ м/с. 1 – предел прочности при изгибе, 2 – твердость по Бринеллю, 3 – ударная вязкость, 4 – плотность, 5 – объемная усадка.

Таблица 1. Характеристика волокнистых наполнителей.

Наполнители	Плотность, г/см ³	Содержание влаги, %	Размер частиц, мкм	Форма частиц
Волокнистые: хлопковый линт	1,12–1,18	5,0–8,0	0,06–1,27 мм	волокнистая
стекловолокно	2,5	–	длина волокна 0,025–3,20 мм	волокнистая

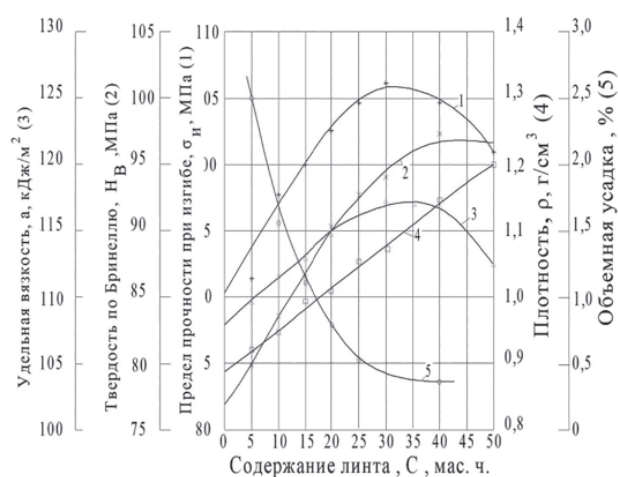


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств полипропилена от содержания хлопкового линта при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – предел прочности при изгибе, 2 – твердость по Бринеллю, 3 – ударная вязкость, 4 – плотность, 5 – объемная усадка.

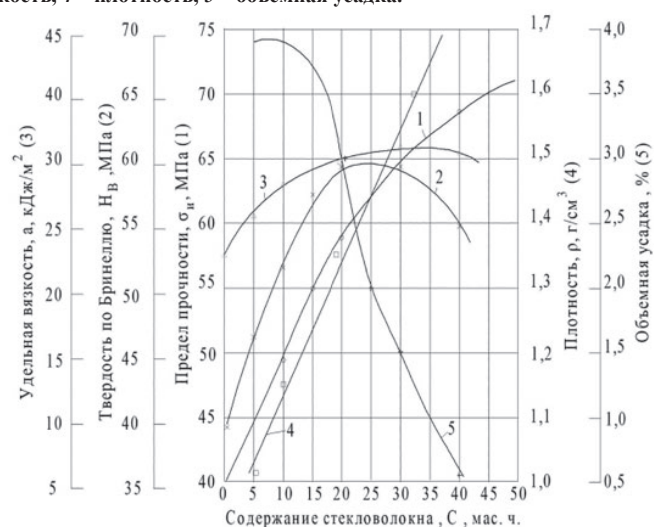


Рис. 3. Зависимость физико-механических свойств полиэтилена высокой плотности от содержания стекловолокна при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – предел прочности при изгибе, 2 – твердость по Бринеллю, 3 – ударная вязкость, 4 – плотность, 5 – объемная усадка.

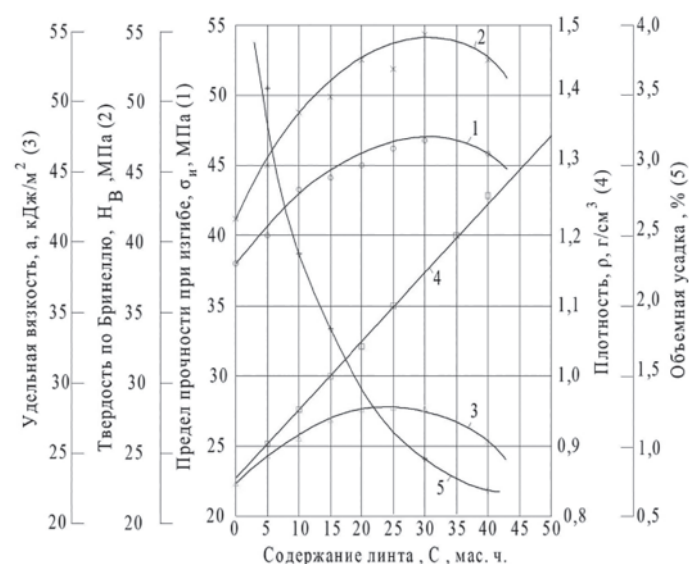


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств полиэтилена высокой плотности от содержания хлопкового линта при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – предел прочности при изгибе, 2 – твердость по Бринеллю, 3 – ударная вязкость, 4 – плотность, 5 – объемная усадка.

Полученные научные результаты и их обсуждение

Результаты исследования физико-механических и триботехнических свойств композиций на основе полиолефинов (ПЭВП, ПП), содержащих волокнистые наполнители, приведены на рисунках 1–8.

На рисунках 1–4 представлены зависимости физико-механических свойств полиэтилена высокой плотности и полипропилена от содержания хлопкового линта и стекловолокна при удельном давлении $P = 0,02$ МПа и скорости скольжения $V = 2,0$ м/с.

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 1–4) показал, что введение в ПП и ПЭВП наполнителей – стекловолокна и хлопкового линта – до 20–40 мас.ч. ведет к повышению предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{и}}$.

Ударная вязкость a композиций с содержанием стекловолокна и хлопкового линта до 30 мас.ч. также повышается, а затем снижается.

Твердость H_B композиций с введением стекловолокна, линта до 30 мас.ч. повышается, а затем наблюдается снижение.

Плотность композиций с введением стекловолокна и хлопкового линта постепенно повышается, а объемная усадка снижается.

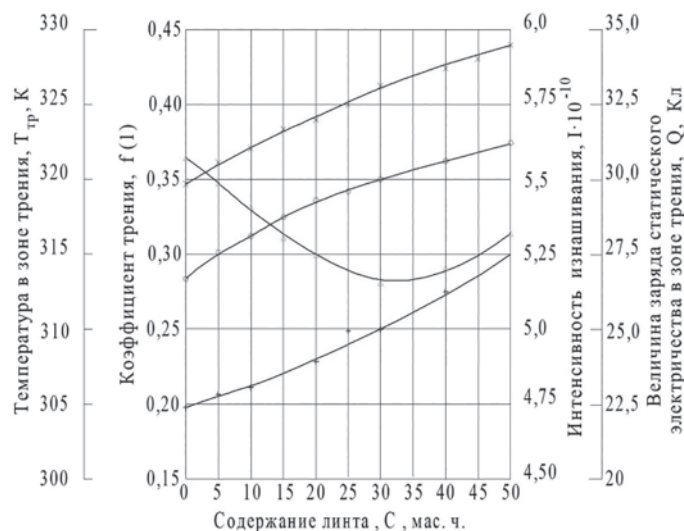


Рис. 5. Зависимость триботехнических свойств полиэтилена высокой плотности от содержания хлопкового линта при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – коэффициент трения, 2 – температура в зоне трения, 3 – интенсивность изнашивания, 4 – величина заряда статического электричества в зоне трения.

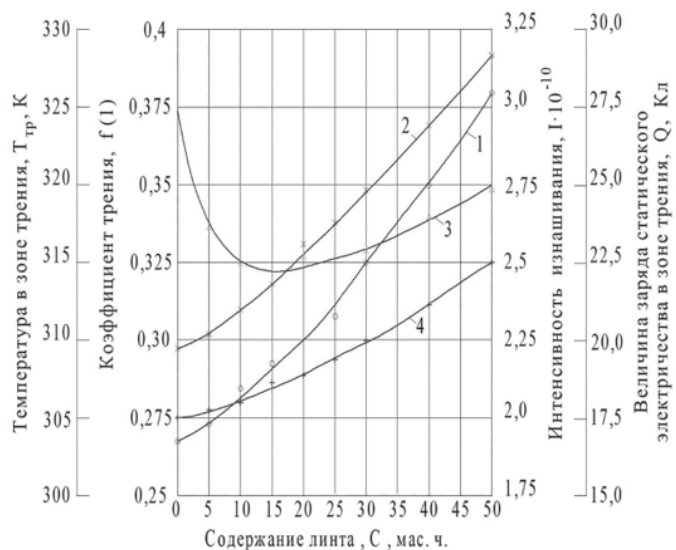


Рис. 6. Зависимость триботехнических свойств полипропилена от содержания хлопкового линта при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – коэффициент трения, 2 – температура в зоне трения, 3 – интенсивность изнашивания, 4 – величина заряда статического электричества в зоне трения.

Возрастание прочности при изгибе до определенного содержания наполнителя, по-видимому, связано с накоплением наполнителя в межсферолитных участках, куда он попадает в процессе кристаллизации [9]. Снижение прочности композиций при большом

наполнении, по-видимому, вызвано тем, что присутствие большого количества наполнителя между макромолекулами полимера несколько ослабляет энергию их межмолекулярного взаимодействия, ускоряя процесс разрушения композиции [9, 10, 12, 13].

На рисунках 5–8 представлены зависимости триботехнических свойств полиэтилена высокой плотности и полипропилена от содержания хлопкового линта и стекловолокна при удельном давлении $P = 0,02$ МПа и скорости скольжения $V = 2,0$ м/с.

Коэффициент трения f полимерной композиции (рис. 5–8) с увеличением содержания стекловолокна и хлопкового линта растет. Рост коэффициента трения композиции с хлопком-сырцом при большом содержании наполнителя связан с увеличением шероховатости их поверхности за счет агрегатизации наполнителя и физико-механических характеристик материала, а также за счет низкой адгезии между полимерной матрицей и частицами наполнителя в результате их агрегатизации в объеме полимерной композиции [9–10].

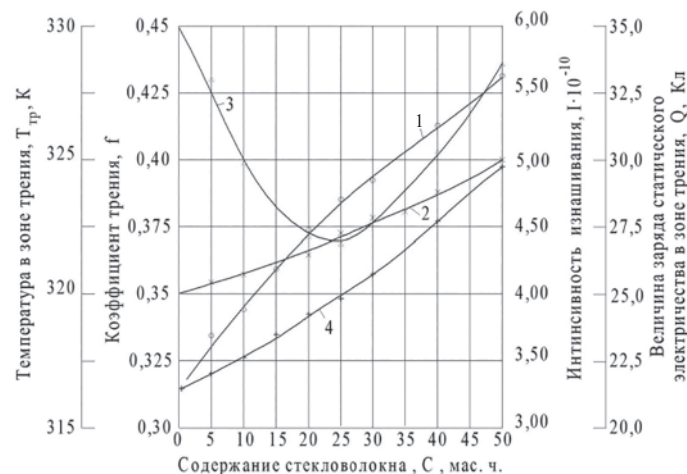


Рис. 7. Зависимость триботехнических свойств полиэтилена высокой плотности от содержания стекловолокна при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – коэффициент трения, 2 – температура в зоне трения, 3 – интенсивность изнашивания, 4 – величина заряда статического электричества в зоне трения.

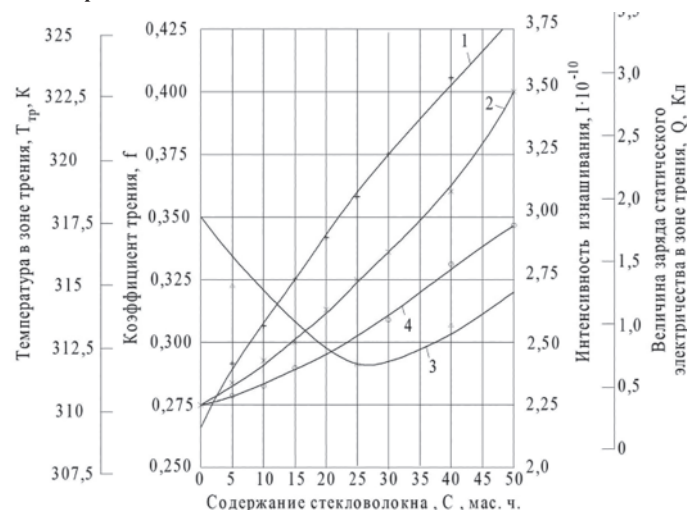


Рис. 8. Зависимость триботехнических свойств полипропилена от содержания стекловолокна при $P = 0,02$ МПа, $V = 2,0$ м/с. 1 – коэффициент трения, 2 – температура в зоне трения, 3 – интенсивность изнашивания, 4 – величина заряда статического электричества в зоне трения.

Анализ результатов исследования изменения интенсивности линейного изнашивания (рис. 5–8) композиций при трении с хлопком-сырцом показывает, что высокой стойкостью к изнашиванию обладают композиции, наполненные стекловолокном, линтом. У этих композиций с увеличением содержания наполнителя интенсивность изнашивания снижается до минимума, а коэффициент трения растет.

Для получения минимальной интенсивности изнашивания композиции оптимальным является содержание наполнителей 10–40 мас. ч. стекловолокна и хлопкового линта.

Для объяснения процессов взаимодействия в системе полимер-хлопок, помимо анализа изменений коэффициента трения и интен-

сивности изнашивания композитов, были проведены исследования температуры и заряда статического электричества в зоне трения [9, 10, 12]. Эти факторы могут привести к снижению производительности машин и механизмов, к возникновению пожара и т.д.

Исследования показали (рис. 5–8), что с введением в полимерную матрицу стекловолокна и хлопкового линта температура в зоне трения увеличивается.

Таким образом, из анализа исследований физико-механических и антифрикционных свойств композиционных материалов видно, что в качестве наполнителей могут быть использованы волокнистые наполнители – стекловолокно и хлопковый линт. Однако каждый из них имеет свои недостатки и достоинства. Например, стекловолокно и хлопковый линт увеличивают коэффициент трения и снижают интенсивность изнашивания. Причем эффективность этих наполнителей, особенно волокнистых, значительно проявляется при меньшем их содержании, то есть при меньшем содержании стекловолокна значительно снижается износ, а при дальнейшем увеличении их содержания износ композитов сравнительно мало снижается, но коэффициент трения резко повышается.

Выявлено, что для минимального износа композиции при трении оптимальным содержанием наполнителей являются 10–40 мас.ч. стекловолокна, линта.

С учетом полученных данных были созданы антифрикционные полиэтиленовые и антифрикционные полипропиленовые композиции с использованием местных сырьевых ресурсов, предназначенные для рабочих органов хлопковых машин и механизмов [14], обеспечивающих функционально важные физико-механические, антифрикционные и эксплуатационные свойства композитов, работающих в условиях взаимодействия с хлопком-сырцом.

Выводы

Проведенные исследования показали, что композиты на основе полиэтилена высокой плотности и полипропилена, модифицированные волокнистыми наполнителями, могут быть рекомендованы и использованы в технологии получения композитов антифрикционно-износостойкого назначения и технологии изготовления из них колковых деталей трущихся пар рабочих органов машин и механизмов хлопкового комплекса взамен импортных цветных металлов.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. / Апекимов Н.В., Трофимов А.Н., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Петров О.О., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. – 2012, №6, с. 7–13.
2. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов. // Пластические массы. – 2015, №9–10, с. 29–36.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками. / Апекимов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. – 2012, №5, с. 52–57.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров М.: Химия, 1977 с. 204.
5. Сухоленцев Э.А., Сухоленцева Т.В., Владимирская Н.Б., Сухоленцев К.Э. / Композиционный состав для модификации поверхности антифрикционных органопластиков. // Пластические массы. – 2010, №1–2, с. 15–16.
6. Ширшин К.В., Корниенко П.В., Шалагинова И.А., Фаттахова Э.Х., Жаринов И.В. / Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов. // Пластические массы. – 2020, №3–4, с. 15–18.
7. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под. Ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс / Симонов-Емельянов И.Д. – СПб.: Профессия. 2009. 314–354 с.
8. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, с. 736.
9. Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой. – Ташкент: Фан, 1984. – 296 с.
10. Абед Н.С., Негматов С.С., Гулямов Г., Тухташева М.Н. Композиционные антифрикционно-износостойкие материалы и технология их получения. – Ташкент: Fan va texnologiya, 2017. – 200 с.
11. O'z DSt 3330: 2018. Методы определения коэффициента трения, температуры и величины электростатического заряда в зоне трения. Негматов С.С., Абед Н.С., Гулямов Г., Эминов Ш.О. и др.
12. Негматов С.С., Гулямов Г., Алматаев Т.А. Антифрикционно-износостойкие композиционные материалы на основе полипропилена для деталей пар трения хлопковых машин // Трение и износ. – Гомель. 2006, Т. 27, № 4, С. 422–428.
13. Гулямов Г., Негматов Н.С., Негматов А.С. и др. Антифрикционные полипропиленовые композиционные материалы для рабочих органов хлопковых машин // Пластические массы. – 2002, № 4, С. 40–41.
14. Гулямов Г., Негматов Н.С., Халимжанов Т.С., Лутфуллин К.Л. Композиционные материалы и эффективность их применения в колковых рабочих органах хлопковых машин и механизмов // Ташкент. Композиционные материалы. – 2001, № 1, С. 54–58.

Влияние агрессивных сред на механические свойства древесно-полимерных композитов

Influence of aggressive media on mechanical properties of wood-polymer composites

Т.В. ЖДАНОВА¹, Е.М. ЧАЙКА¹, Т.А. МАЦЕЕВИЧ¹, Е.С. АФАНАСЬЕВ², А.А. АСКАДСКИЙ^{1,2}

T.V. ZHDANOVA¹, E.M. CHAIKA², T.A. MATSEEVICH¹, E.S. AFANASIEV², A.A. ASKADSKII^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGUSU)

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow
andrey@ineos.ac.ru

Проведены измерения механических свойств двух образцов террасных досок после экспозиции в дождевой и хлорированной воде, во льду и в смеси бензина с водой в разных концентрациях от 1 до 7%. Для измерений использовали образцы, состоящие из 60% древесной муки, 30% поливинилхлорида и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляло 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляло 24%, а содержание древесины – 36%. В результате измерений после экспозиции в течение 150 суток обнаружено, что удельная ударная вязкость увеличивается на 120%, прочность при изгибе снижается на 60%, а твердость по Шору Д уменьшается максимум на 10%. Следовательно, террасные доски могут уверенно эксплуатироваться длительное время, поскольку ряд свойств почти не меняется, даже возрастает, а некоторое снижение прочности остается в пределах допустимых значений.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, террасные доски, удельная ударная вязкость, прочность при изгибе, твердость по Шору Д, влияние агрессивных сред

Mechanical properties of two samples of decking boards were measured after exposure in rain and chlorinated water, in ice, and in a mixture of gasoline and water in different concentrations from 1 to 7%. Samples consisting of 60% wood flour, 30% polyvinyl chloride and 10% additives were used for measurements. Additives are flame retardants, stabilizers, modifiers and dyes. The mineral filler CaCO₃ was used as modifiers. For sample №1, the CaCO₃ content was 42% and the wood content was 18%. For sample №2, the CaCO₃ content was 24% and the wood content was 36%. As a result of measurements after exposure for 150 days, it was found that the specific impact strength increases by 120%, the bending strength decreases by 60%, and the Shore D hardness decreases by a maximum of 10%. Consequently, decking boards can be confidently used for a long time, since a number of properties almost do not change, but even increase, and some decrease in strength remains within acceptable values.

Keywords: wood-polymer composites, decking boards, specific impact strength, bending strength, Shore D hardness, influence of aggressive media

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-16-20

В настоящее время большое распространение получили древесно-полимерные композиты (ДПК), которые производятся на основе смесей поливинилхлорида (ПВХ) и древесной муки [1–11]. К таким композитам относятся террасные доски, сайдинг, декоративные ограждения, заборные системы, ступени, универсальные профили, разные аксессуары и комплектующие. Такие композиты обладают хорошими механическими свойствами, устойчивы к климатическим воздействиям и агрессивным жидкостям. Все это важно для строительных материалов, эксплуатируемых в наружных условиях окружающей среды. В литературе имеются довольно ограниченные сведения по производству изделий из древесно-полимерных композитов, а также о зависимости их физико-механических свойств от состава полимерной матрицы [3–11]. В этих работах рассматриваются разные древесно-полимерные композиты и их свойства, такие как предельные механические и реологические свойства. Существует небольшой цикл работ [1–2, 12], посвященный исследованию ДПК на основе ПВХ, который является одним из основных матричных полимеров, используемых при производстве изделий такого рода. Актуальная задача при создании и исследовании таких материалов заключается в возможности осуществлять прогноз механических свойств на основе длительных испытаний этих материалов в различных агрессивных средах. В данной статье проведены следующие испытания:

- 1) воздействие дождевой воды;
- 2) воздействие хлорированной воды с разным содержанием хлора;
- 3) воздействие снега и ледяных образований;

4) воздействие бензиновой смеси с водой при разном содержании бензина.

Проведен анализ изменения следующих физико-механических свойств в результате таких воздействий:

- прочность при сжатии и изгибе;
- модуль упругости;
- удельная ударная вязкость
- твердость.

В качестве объектов исследования использовались образцы №№ 1 и 2. Все образцы состоят из древесной муки, ПВХ и добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляет 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляет 24%, а содержание древесины – 36%.

Образцы материалов из ДПК выдерживались в наиболее популярных средах и условиях эксплуатации: в зимних условиях (материал подвергался замораживанию при -20°C и оттаиванию при комнатной температуре); в хлорированной воде, взятой из классического бассейна; в агрессивной среде (смесь бензина и нефраса) для случая использования материала ДПК в устройстве настила в гаражах или автосервисах.

Исследование удельной ударной вязкости проводилось в соответствии с ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи (с Поправкой)». Настоящий стандарт

распространяется на пластмассы и устанавливает метод определения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и без надреза. Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Поправками)». Измерения проводились на приборе «Динстат» консольным методом. Размеры образцов 10×15×3,5 мм.

Твердость материалов определялась в соответствии со стандартом «Твердость по Шору ISO 868 (DIN 53505, ASTM D2240)». Кривые сжатия с последующей оценкой модуля упругости и прочности проводили на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля [13–14], модифицированного нами с целью компьютерного задания скорости деформации, построения кривых сжатия, расчета модуля упругости, задания температуры испытаний [15].

Поверхность образцов исследовали при помощи оптического микроскопа «Альтами MET 5C» в отражённом свете по методу светлого поля. Использовали штатные планхроматические объективы для светлого поля на бесконечность (Infinity Color Corrected System): PL L 5X/0.12 ∞/– (р.р. 26,10 мм); PL L 10X/0.25 ∞/0 (р.р. 20,20 мм); PL L 20X/0.40 ∞/0 (р.р. 8,80 мм); PL L 40X/0.60 ∞/0 (р.р. 3,98 мм); PL L 100X/0.85 ∞/0 (р.р. 0,40 мм). Обработку микрофотографий проводили при помощи стандартного программного обеспечения Altami Studio.

Длительность воздействия агрессивных сред достигала 150 суток. В результате испытаний были получены следующие результаты. На рис. 1 показана зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1. Образец 1 содержал 30% поливинилхлорида (ПВХ), 18% древесной муки и 42% CaCO₃. Удельная ударная вязкость исходного образца (до помещения в агрессивную среду) составляла ~3,0 кг·см/см².

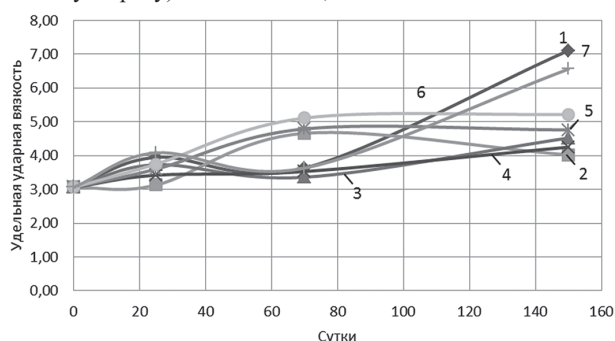


Рис. 1. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

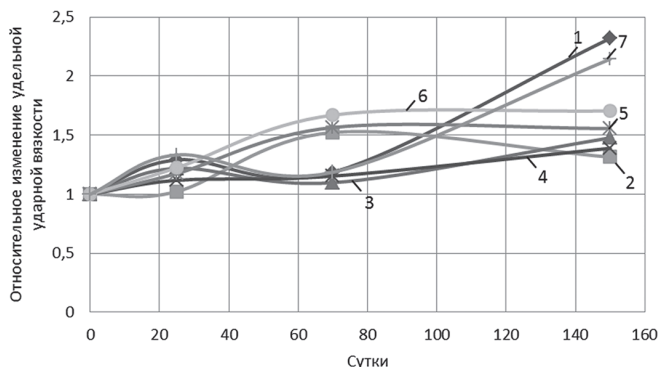


Рис. 2. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

На рисунке 2 показано относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1. Хорошо видно, что удельная ударная вязкость возрастает со временем выдержки во всех агрессивных средах. Это можно объяснить пластифицирующим действием воды на древесину (вода содержится во всех агрессивных средах). Максимальное возрастание удельной ударной вязкости достигает 120%.

На рис. 3 показана зависимость прочности на изгиб от длительности выдержки для образца 1, а на рис. 4 – относительное изменение прочности на изгиб от длительности выдержки для того же образца.

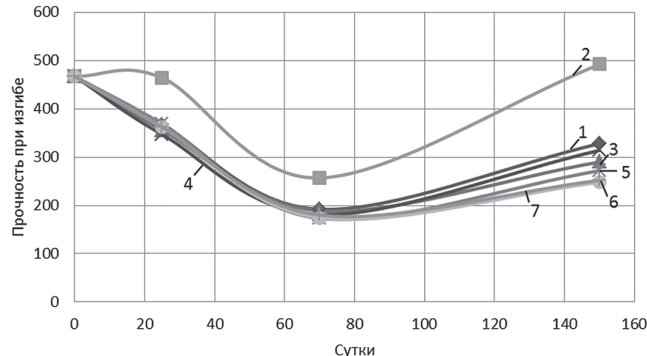


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

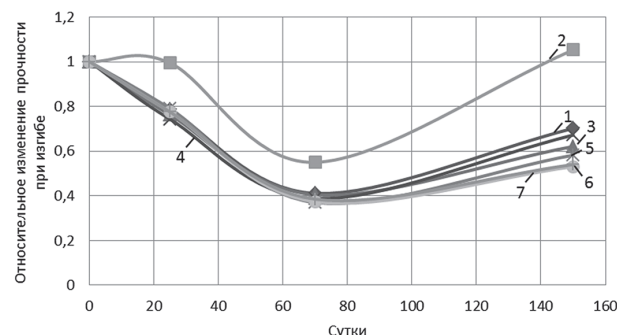


Рис. 4. Относительные изменения прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Твердость по Шору показана на рис. 5, а относительное изменение твердости по Шору – на рис. 6.

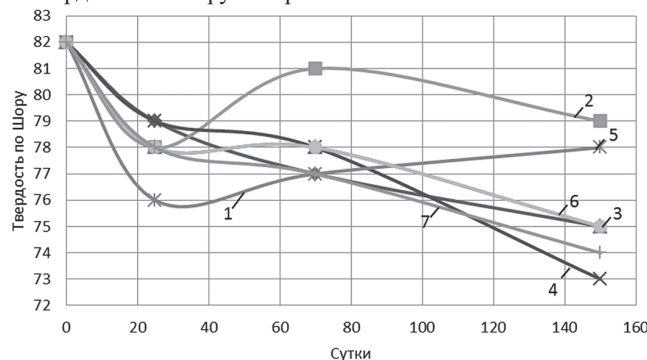


Рис. 5. Зависимости твердости по Шору от длительности выдержки образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

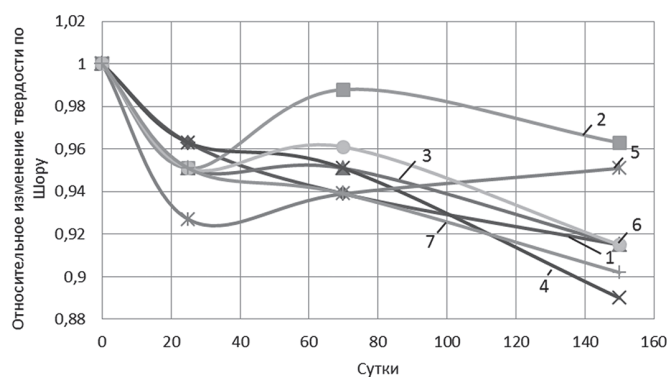


Рис. 6. Относительные изменения твердости по Шору от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Твердость по Шору для образцов, экспонированных в агрессивных средах, всегда ниже этой величины, характерной для исходного образца. Но в целом изменения твердости незначительны, что также хорошо видно из рис. 6. Следует напомнить, что образец №1 содержит достаточно большое содержание минерального наполнителя в виде CaCO_3 .

Теперь перейдем к рассмотрению свойств образца №2. Этот образец содержал 30% ПВХ, 24% CaCO_3 и 36% древесины. Следовательно, содержание минерального наполнителя в образце 2 существенно ниже, чем в образце 1. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 показана на рис. 7. Видно, что, как и для образца №1, удельная ударная вязкость превышает эту величину для исходного образца, который не подвергался экспонированию в агрессивных средах. Это наглядно видно из рис. 8, который показывает относительные изменения. Максимальная величина относительного изменения достигает 100%.

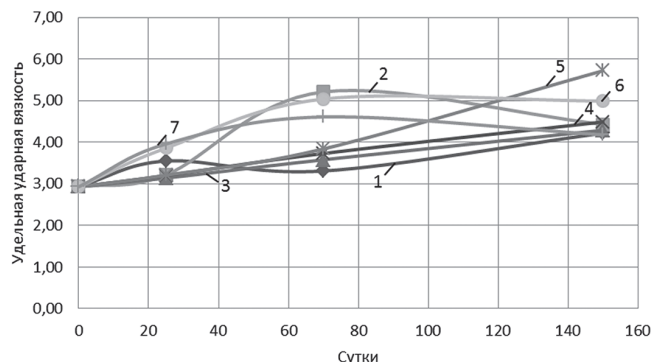


Рис. 7. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

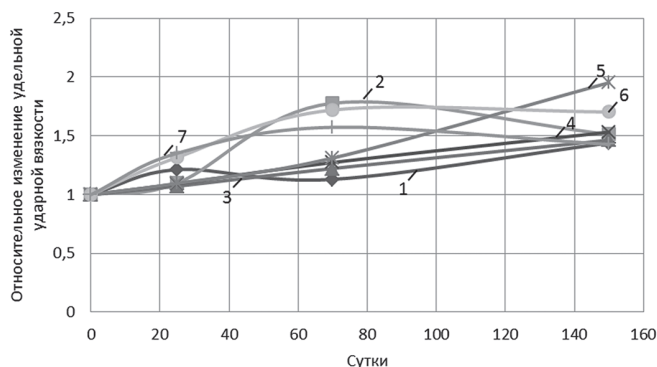


Рис. 8. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Прочность при изгибе образца 2 после длительной выдержки в разных агрессивных средах показана на рис. 9, а относительные изменения – на рис. 10.

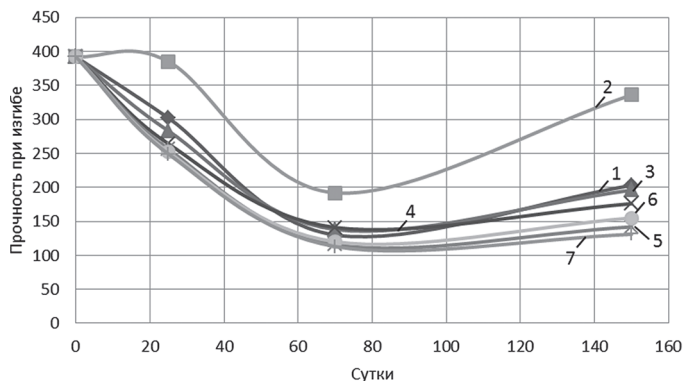


Рис. 9. Зависимость прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

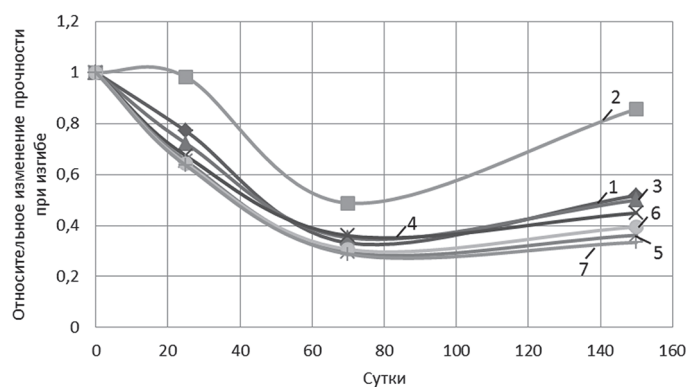


Рис. 10. Относительные изменения прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Из этих рисунков видно, что прочность при изгибе образца 2 также снижается при экспонировании в этих средах. Поскольку размеры образца остаются постоянными, момент инерции также остается постоянным, и прочность при изгибе может меняться только за счет уменьшения модуля упругости. Проведенные в работе эксперименты показали, что модуль упругости образца 1 уменьшается от 2000 МПа до 780 МПа после выдержки в течение 150 суток в воде, до 1440 МПа после выдержки во льду, до 710 МПа после выдержки в хлорированной воде, до 500 МПа после выдержки в смеси 7% бензина с водой. Модуль упругости образца 2 уменьшается от 2000 МПа до 370 МПа после выдержки в течение 150 суток в воде, до 1220 МПа после выдержки во льду, до 360 МПа после выдержки в хлорированной воде, до 160 МПа после выдержки в смеси 7% бензина с водой.

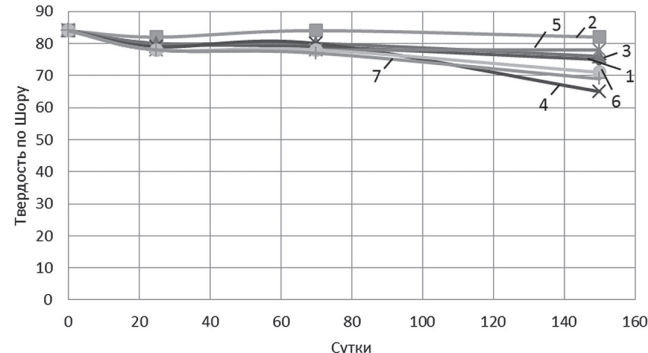


Рис. 11. Зависимости твердости по Шору от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

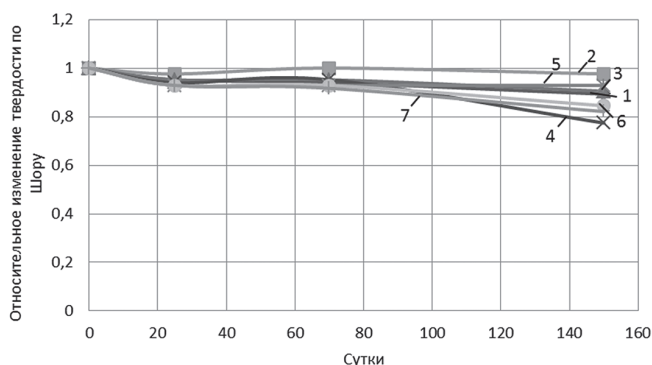


Рис. 12. Относительные изменения твердости по Шору от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Из рисунков 1–12 видно, что при действии всех агрессивных сред, содержащих воду, в течение 150 суток для всех образцов наблюдается увеличение удельной ударной вязкости. Это связывается не только с пластифицирующим действием воды, но и с изменением структуры материала. На рис. 13 показана структура исходного образца № 1, а на рис. 14 – структура того же образца, выдержанного в воде в течение 150 суток.

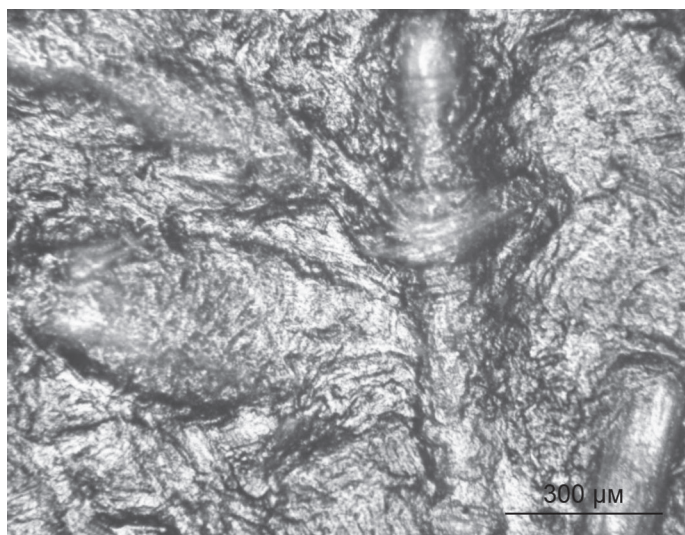


Рис. 13. Микрофотография исходного образца 1.

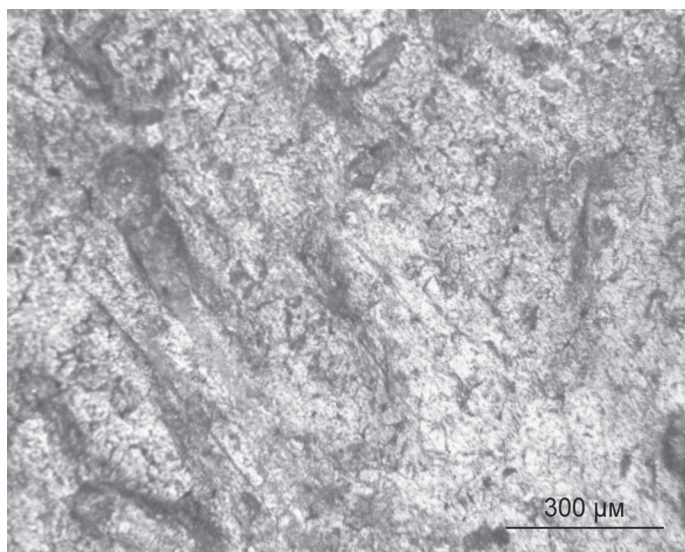


Рис. 14. Микрофотография образца 1 после выдержки в воде в течение 150 суток.

Видно, что структура исходного образца весьма неоднородная, в ней четко проявляются частицы компонентов (волокон древесной муки), входящих в состав композиции. Структура того же образца, выдержанного в воде в течение 150 суток, более однородная, границы компонентов композиции более размыты, что связано, по-видимому, с взаимодиффузией по границам частиц. В результате удельная ударная вязкость возрастает и существенно превышает величину, характерную для исходного образца. В то же время прочность при изгибе снижается для материала, экспонированного длительное время во всех агрессивных средах, содержащих воду. Это связано с пластифицирующим действием воды и снижением модуля упругости.

Для лучшего выявления отличий в свойствах образцов 1 и 2 после выдержки их в агрессивных средах приведен ряд графиков относительных изменений (рис. 15–22).

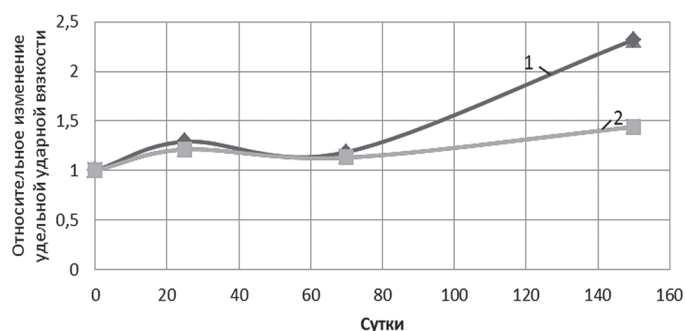


Рис. 15. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в воде образцов 1 и 2.

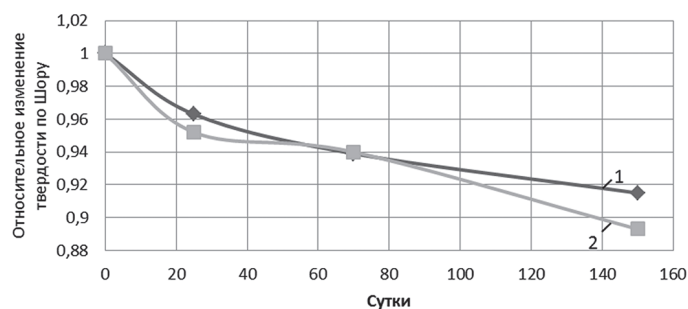


Рис. 16. Относительное изменение твердости по Шору от длительности выдержки в воде образцов 1 и 2.

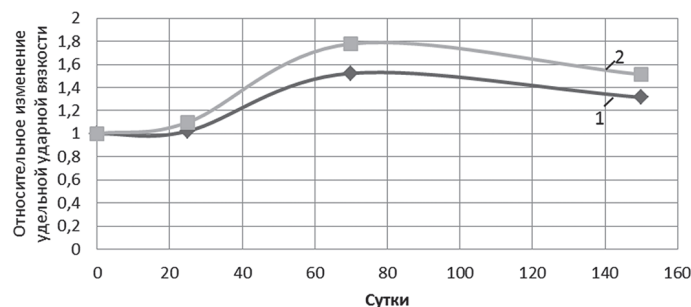


Рис. 17. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки во льду образцов 1 и 2.

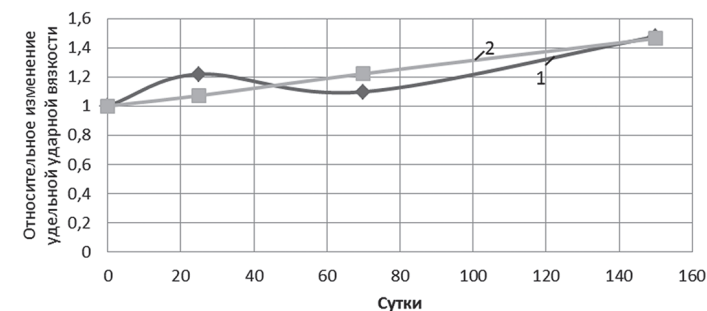


Рис. 18. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в хлорированной воде образцов 1 и 2.

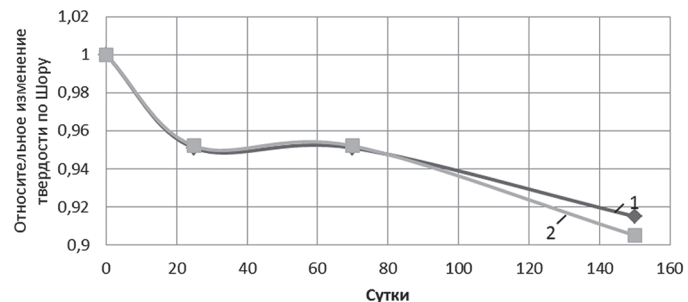


Рис. 19. Относительное изменение твердости по Шору от длительности выдержки в хлорированной воде образцов 1 и 2.

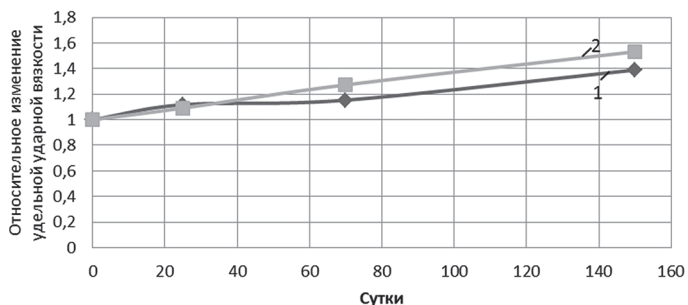


Рис. 20. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 1%) образцов 1 и 2.

Относительные изменения в большинстве случаев для образца №1 несколько выше, чем для образца №2. Это связано с тем, что в образце №1 содержится большее количество минерального наполнителя, и происходящие изменения в структуре проявляются более отчетливо. Нами получены сотни микрофотографий, подтверждающих это заключение.

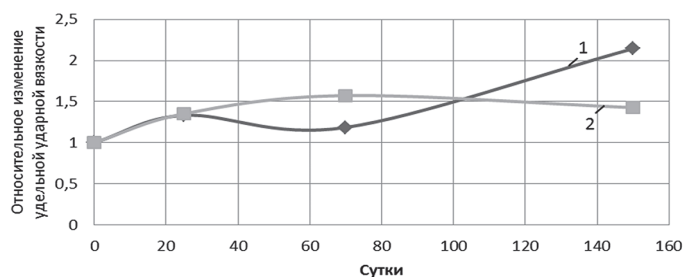


Рис. 21. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 7 %) образцов 1 и 2.

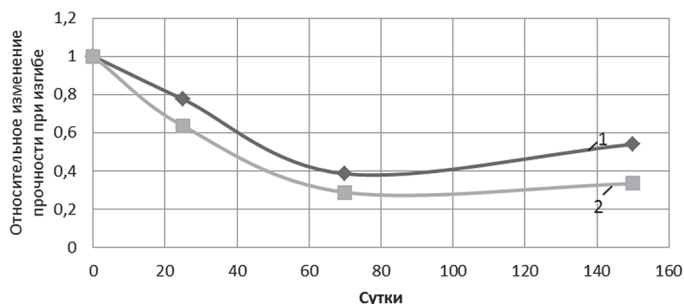


Рис. 22. Относительное изменение прочности при изгибе от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 7%) образцов 1 и 2.

В целом проведенная работа показала, что введение минерального наполнителя в древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида практически не снижает их эксплуатационные свойства и позволяет успешно их использовать для проведения строительных работ. При этом удельная ударная вязкость повышается, прочность при изгибе снижается, но остается в пределах допустимых значений, а твердость по Шору почти не меняется.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект «Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз» №FSWG-2020-0007 и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

Литература

1. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. 2017. № 9–10. С. 56–61.
2. Мацевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // Строительство: наука и образование. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.

3. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратьев В.А. Производство изделий из ДПК // Деловой журнал по деревообработке. 2008. № 4. С. 88–94.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древеснополимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 26. Режим доступа: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
5. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты /пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
7. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р.Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 608 с.
8. KICKELBICK G. Introduction to hybrid materials // Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick (ed.). Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями : дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2007. 369 с.
10. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // International Journal of Applied Mechanics and Engineering. 2007. Vol. 12. No. 2. Pp. 527–536.
11. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе нано-модифицированной древесной муки : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
12. Askadskii A., Matseevich T., Askadskii Al., Moroz P., Romanova E. Structure and Properties of Wood-Polymer Composites (WPC). Cambridge Scholars Publishing, Cambridge, 2019, 223 p.
13. Регель В.Р., Бережкова Г.В., Дубов Г.А., Заводская лаборатория, 1959. Т.25, № 1, 101–103.
14. Дубов Г.А., Регель В.Р. Журнал технической физики, 1955. Т. 25, № 12, 2542–2546.
15. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Попова М.Н. Вторичные полимерные материалы. Механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и нанокompозиты. М.: Изд-во АСВ, 2017, 490 с.

Определение износа пластмасс с помощью единого показателя при его оценке различными методами

Unified indicator of the wear of plastics for different assessment methods

B.B. КОВРИГА¹, В.Р. ГУМЕН¹, В.В. СЕВАСТЬЯНОВ², А.Л. КАЧАЛИНА³

V.V. KOVRIGA¹, V.R. GUMEN¹, V.V. SEVASTYANOV², A.L. KACHALINA³

¹ ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО», ² ООО «Чебоксарский трубный завод», ³ АО Институт пластмасс имени Г.С.Петрова (НИИПМ)

¹ POLYMERTEPLO Group LLC, ² Cheboksary Pipe Plant LLC, ³ G.S. Petrov Institute of Plastics

kovriga@polyplastic.ru

Изучена возможность описания износа пластмасс, определяемого по международным стандартам ISO 9352, ISO 4649, ГОСТ 11012, DIN 52108, EN 295-3 с помощью единого показателя износа, представляющего собой потерю объёма изнашиваемого материала на единицу пути трения. Показано, что разные методы дают близкие значения единого показателя износостойкости.

Ключевые слова: износ, единый показатель износа, методы определения ISO 9352, ISO 4649, ГОСТ 11012, DIN 52108, EN 295-3

The possibility of describing the wear of plastics, determined according to international standards ISO 9352, ISO 4649, GOST 11012, DIN 52108, EN 295-3, using a unified wear indicator, which is the loss of the volume of the wear material per unit of friction path, has been studied. It is shown that different methods give close values of the unified indicator of wear resistance.

Keywords: wear, universal characteristic for wear, method ISO 9352, ISO 4649, GOST 11012, DIN 52108, EN 295-3

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-21-22

Введение

При оценке износа пластмасс в настоящее время используется несколько различных международно признанных методов испытаний. Это испытания на барабанной машине по ISO 4649 и ГОСТ 11012 – в немецких традициях. Испытания по схеме колесной пары ISO 9352 – в американских традициях. Испытания на гидроабразивный износ на трубчатых образцах по EN 295-3, а также испытания при трении по сухому и влажному песку по DIN 52108. Каждый из этих методов имеет свою группу материалов, которые традиционно испытываются по этим методикам.

Так, например, ISO 4649 преимущественно используется для оценки износа резин, пластмасс и полиуретанов, ГОСТ 11012 и ISO 9352 позволяют испытывать практически все виды пластиков, кроме того, по ISO 9352 можно оценить износ покрытий и пропитанных тканей. EN 295-3 широко используется для оценки керамических и пластмассовых труб.

При оценке износа используются различные характеристики, в том числе: объем изношенного материала в мм³, отнесенный к единице пути трения; объем изношенного материала при стандартной длине пути трения; изменение линейных размеров образца,

Таблица 1. Условия эксперимента, принятые в международных стандартах.

Методы Характеристики	ГОСТ 11012	ISO 4649	ISO 9352	DIN 52108	EN 295-3
Температура, °C	комнатная	комнатная	комнатная	комнатная	комнатная
Абразив	H12 Шкурка по ГОСТ 13364	H12 Шкурка по ГОСТ 13364	H40, H32, H12, H4 Шкурка по ГОСТ 13364	Сухой и влажный песок	Овализованный кварцевый абразив со средним размером частиц 6 мм
Нагрузка, кг	0,9–4	4	1,5	10	–
Условие контакта	образец по абразиву	образец по абразиву	абразив по образцу	образец по абразиву	абразив по образцу
Наличие притирки	До следа на всей поверхности	До следа на всей поверхности	1000 оборотов	3–5 оборотов	отсутствует
Размерность показателей износа	мм ³ /м	мм ³	мм, мм ³	мм	мм
Размер дорожки трения	10 мм × 15 м	10 мм × 40 м	10 мм × 283 м	200 мм × 221 м	1/4 диаметра трубы × 200000 м
Размеры образцов	Прямоугольная призма 10×10 мм высотой 10–20 мм; цилиндр диаметром 10,0 мм, высотой 10–20 мм	Цилиндр диаметром 16 мм, высотой 6 мм	Диски тол- щиной 3–6 мм и радиусом 48 мм	Квадратные пластины или кубики с длиной стороны 71±1,5 мм	Трубы диаметром от 110 до 630 мм, разрезанные пополам вдоль оси, длиной 1 м
Скорость скольжения при истирании	0,31 м/с	0,31 м/с	0,28 м/с	0,23 м/с	0,4–0,66 м/с

связанное с его износом. Использование разных показателей не позволяет сопоставить между собой результаты по изнашиванию, определенные разными методами. Поэтому в настоящей работе предпринимается попытка при сохранении условий испытания каждого метода определить единый показатель износа. Предварительный анализ показывает, что наиболее физически обоснованным является показатель уменьшения объема образца на единицу пути трения, который был предложен впервые С.Б. Ратнером и И.И. Фарберовой [1] при разработке ГОСТ 11012.

В таблице 1 показаны параметры условий эксперимента в основных методах оценки износа пластмасс.

При выборе условий определения единого показателя было необходимо полностью использовать принятые условия испытания, выделив в этих условиях следующие параметры: температура, нагрузка, условия контакта, притирка и форма образца. Эти параметры при определении единого показателя приняты без изменений.

Наиболее важным показателем является ширина дорожки трения, которая для методов ISO 11012, ISO 9352 имеет величину 10 мм при произвольной длине. Поэтому было принято, что единый показатель во всех методах определяют на дорожке шириной в 10 мм. Для этого дорожки в методах ISO 4649 и DIN 52108 выделены из более широких. В методе EN 295-3 дорожка трения была выделена равной 10 мм вдоль центральной линии следа изнашивания.

Кроме ширины дорожки трения важно было точно выбрать параметры абразива. В испытаниях по ГОСТ 11012, ISO 4649 и ISO 9352 можно использовать стандартный абразив – шлифовальную шкурку с зернистостью H12 по ГОСТ 13364.

На рис. 1 показана зависимость износа от размера зёрен абразива для различных видов полиэтилена.

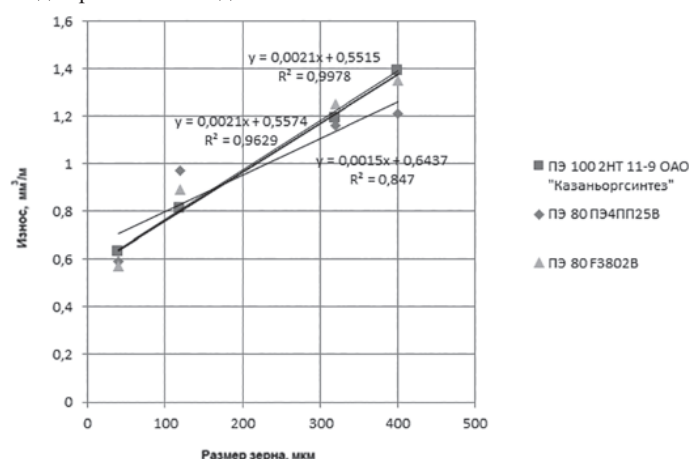


Рис. 1. Зависимость износа от размера зёрен абразива для разных марок полиэтилена.

Как видно, сильная зависимость износа от размера абразива требует строгого контроля размеров зёрен. Поэтому получить близкие по значению показатели износа можно только по методам ГОСТ 11012, ISO 4649, ISO 9352. В методах DIN 52108 и EN 295-3, где мы имеем дело с гидроабразивным износом и абразивом большего размера (например, со средним размером зерна абразива 6 мм), численные значения показателей износа будут существенно отличаться (таблица 2). Таблица 2. Сопоставления данных методик стандарта ГОСТ 11012, ISO 9352, DIN 52108.

Материал	ГОСТ 11012, мм³/м	ISO 9352 абразив H32, мм³/м	DIN 52108, мм³/м
ПЕК-А	3,9	3,92	2,1
ПЭРТ	3	3	4,1
PE100RC	3,6	3,59	—
2НТ 11-9	3,3	3,18	—
Borealis orange	—	2,48	2,26

Таблица 3. Износ по методам ГОСТ 11012, ISO 9352 для различных полиэтиленов.

	Материал/производитель			
	Полиэтилен 80 Марка PE4PP25В Ставропольполимер	Полиэтилен 80 Марка F3802В Ставропольполимер	Полиэтилен 100 Марка CRP 100 Basell	Полиэтилен 100 Марка PE 2НТ 11-9 Казаньоргсинтез
Средние значения износа по ГОСТ 11012	3,1	3	3,6	3,6
Средние значения износа ISO 9352	3,2	3,4	3,3	3,6

В таблице 3 приведены данные по износу различных видов полиэтилена. Видно, что значения единого показателя износа, полученные по методу ГОСТ 11012, близки к показателям, полученным по методу ISO 9352.

В таблице 4 приведены значения единого показателя износа, определённые для группы полиуретанов фирмы BASF (Германия), по методам ISO 4649 и ISO 9352. Как видно из приведённых данных, ряды относительной износостойкости материалов сохраняются.

Таблица 4. Сопоставление износа по методам ISO 9352, ISO 4649 для различных марок полиуретана.

Материалы	Данные BASF, мм³	ISO 9352 на абразивах H32, мм³/м	ISO 4649, мм³/м
Эластуран 6065-2	17	0,50	0,38
Эластуран 6055-3	24	0,98	0,54
Эластуран 6075-1	29	0,89	0,65
Эластуран 6075-2	29	0,90	0,65
Эластуран 6075-4	31	1,08	0,69
Эластуран 6065-5	34	1,23	0,76
Эластуран 6055-6	36	1,26	0,81
Эластуран 6055-8	45	1,45	1,01
Эластуран 6075-6	47	0,97	1,06
Эластуран 6065-8	53	1,63	1,19
Эластуран 6075-8	65	2,04	1,47

Выводы

1. Проведённый анализ показал, что при оценке износа пластмасс по основным международным стандартам может быть определён единый показатель износостойкости, определяющий объём изношенного материала, приходящийся на единицу пути трения.

2. В связи с сильной зависимостью износа от размера частиц абразива однородные сопоставимые значения единого показателя износа могут быть получены методами, позволяющими применить одинаковый абразив, по ГОСТ 11012, ISO 4649 и ISO 9352.

3. В методах, где производится оценка гидроабразивного износа по влажному абразиву или суспензии абразива, может быть определён единый показатель износа, значение которого можно сопоставлять для построения рядов износостойкости при использовании строго регламентированного размера абразива.

Литература

- Фарберова И.И. Исследование влияния состава пластмасс на их износостойкость: Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук / Учен. совет по механике и материаловедению полимеров при Науч.-исслед. физ.-хим. ин-те им. Л.Я. Карпова. – Москва, 1965. – 23 с., 1 л. ил.
- ГОСТ 11012. Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ.
- ISO 4649. Каучук вулканизированный или термопластичный. Определение сопротивления истиранию с применением вращающегося цилиндрического барабана.
- ISO 9352. Пластмассы. Определение износостойкости с помощью абразивных колес.
- DIN 52108. Испытание неорганических неметаллических материалов. Испытание на износ с помощью шлифовального круга по Бему. Метод шлифовального круга.
- EN 295-3. Трубопроводные системы из плотнотекшейся глины для дренажа и канализации. Часть 3. Методы испытания.

Проблема идентификации микропластика методами молекулярной спектроскопии

Guide to the identification of microplastics by FTIR and Raman spectroscopy

ПЕРЕВОД: Т.Б. КИМСТАЧ, С.В. ТИХОМИРОВ

The Madison Group, Thermo Fisher Scientific, WI, USA

Московское представительство INTERTECH Trading Corporation (USA)

info@intertech-corp.ru

Введение

Наличие микропластика в окружающей среде и в нашей пищевой цепи вызывает растущую обеспокоенность. Это привело к увеличению количества испытаний на наличие микропластика в различных образцах, включая бутилированную, морскую и пресную воду, что вызвало ужесточение законодательства, ограничивающего количество пластмасс, попадающих в экосистему. ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) и спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния долгое время использовались для анализа полимеров, поэтому естественно, что они являются де-факто методами идентификации микропластика. В этом описании приводится обзор методов ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния применительно к идентификации микропластика.

Микропластики – широко распространенные материалы

Микропластик – это небольшая частица полимеров размером менее 5 мм [1]. Список распространенных полимеров, обнаруженных в микропластике, приведен в таблице 1.

Из этих материалов полипропилен и полиэтилен особенно распространены в окружающей среде из-за их производства в огромных количествах для применения в качестве потребительской упаковки. Обычный пластиковый пакет сделан из полиэтилена, тогда как полипропилен используется для производства обертки для конфет и бутылочных крышек. Эти полимеры плавают на поверхности как пресной, так и морской воды, что позволяет им преодолевать большие расстояния от первоначального источника загрязнения.

Таблица 1. Распространенные полимеры [2].

Название	Сокращение	Типичная плотность (г/см ³)
Пенополистирол	EPS	0,02
Полипропилен	PP	0,89
Полиэтилен	PE	0,96
Акрилонитрил-бутадиен-стирол	ABS	1,05
Полистирол	PS	1,06
Полиамид (нейлон)	PA	1,14
Полиметилметакрилат	PMMA	1,18
Поликарбонат	PC	1,21
Ацетат целлюлозы	CA	1,3
Поливинилхлорид	PVC	1,39
Полиэтилентерефталат	PET	1,39
Политетрафторэтилен	PTFE	2,2

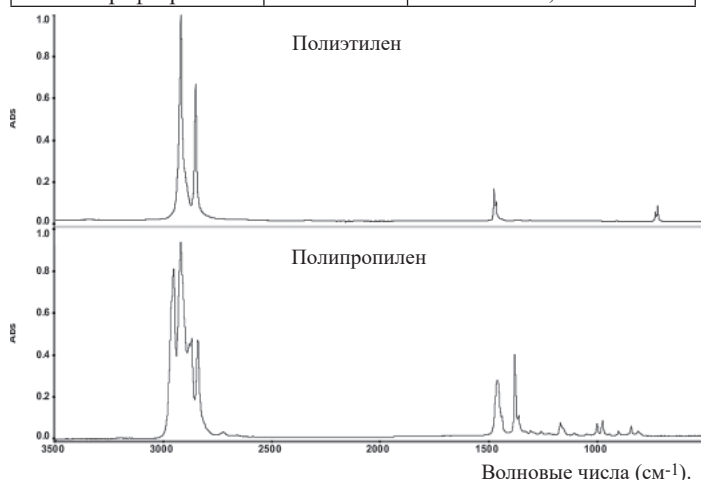


Рис. 1. ИК-спектры полиэтилена и полипропилена.

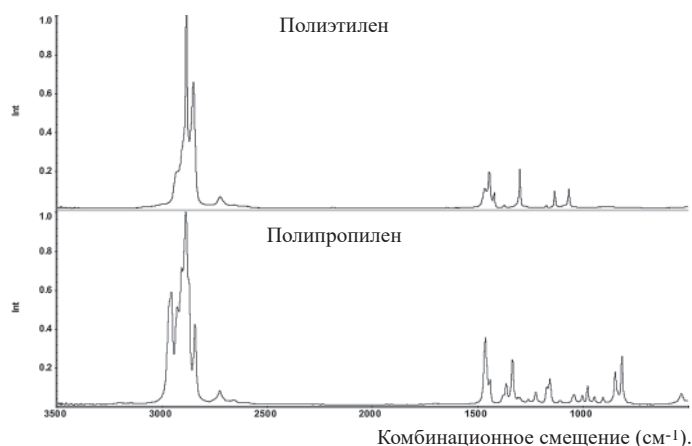


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния полиэтилена и полипропилена.

Инфракрасный (ИК) спектр и спектр комбинационного (рамановского) рассеяния полиэтилена и полипропилена показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Хотя и полиэтилен, и полипропилен являются простыми полиолефинами, их можно легко идентифицировать и различить с помощью ИК-Фурье спектрометра и спектрометра комбинационного рассеяния. Другие полимеры, перечисленные в таблице 1, также можно идентифицировать по их ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния.

Микропластики – широкий диапазон размеров

Чтобы относиться к микропластикам, исследуемый кусочек пластика должен быть небольшим. Насколько небольшим? Национальное управление океанических и атмосферных исследований (NOAA) считает микропластиком частицы длиной менее 5 мм. Большинство частиц, вызывающих озабоченность, имеют меньшие размеры, обычно от 100 мкм до 1 мкм. Это довольно широкий диапазон размеров – от объектов, которые легко видны невооруженным глазом, до мелких частиц или волокон, которые можно наблюдать только с помощью высококачественного микроскопа.

Некоторые микропластики специально разработаны так, чтобы иметь малые размеры. Они называются «первичными» микропластиками. Первичные микропластики являются объектом законодательного контроля. Примером является запрет США на использование микрогранул в средствах личной гигиены, введенный в действие в соответствии с Законом о защите вод от микрогранул от 2015 года (H.R.1321). Другие микропластики образуются из более крупных объектов, которые разрушаются до более мелких частиц в окружающей среде. Они называются вторичными микропластиками. Как первичные, так и вторичные микропластики во всем диапазоне размеров частиц представляют опасность для окружающей среды из-за их потенциального воздействия на морскую флору и фауну.

Опасения по поводу угрозы, которую представляет микропластик для здоровья организмов на протяжении всей пищевой цепи, включают в себя поедание микропластика морскими организмами, например, зоопланктоном [3], присутствие токсичных материалов, используемых при производстве пластмасс, например бисфенола-А (БФА) [4] и перенос стойких органических загрязнителей (СОЗ) частицами микропластика [5]. Хотя с помощью ИК-Фурье спектрометра и спектрометра комбинационного рассеяния можно идентифицировать множество пластмасс, для разных диапазонов размеров частиц следует выбирать различные варианты приборов. По мере уменьшения размера частиц увеличивается сложность и стоимость оборудования, необходимого для их анализа.

Таким образом, при выборе соответствующей аналитической платформы в первую очередь необходимо обратить внимание на размер исследуемого микропластика. В данном описании обсуждаются эти и другие соображения, приводится обзор и общее руководство по спектроскопическим приборам для анализа микропластика.

Анализ частиц размером от 5 мм до 100 мкм

Частицы размером от 5 мм до 100 мкм видны невооруженным глазом и их можно перемещать пинцетом.

Поскольку их можно легко видеть и перемещать, спектроскопическая система, необходимая для их анализа, будет относительно простой. На сегодняшний день наиболее распространенным методом спектроскопии для анализа полимеров является ИК-Фурье спектрометр с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения – НПВО (ATR – Attenuated Total Reflection).

НПВО позволяет получить ИК спектр материала, просто прижимая образец к прозрачному кристаллу, обычно алмазу. Инфракрасный свет проходит через кристалл в образец, энергия поглощается образцом, и свет отражается обратно в кристалл, создавая спектр. ИК-Фурье спектрометр Thermo Scientific™ Nicolet™ iS5, оснащенный приставкой НПВО Thermo Scientific™ iD7 Diamond, показан на рис. 3. Диаметр алмаза составляет пару миллиметров, и его не нужно полностью покрывать образцом, что делает его идеальным для анализа образцов в этом диапазоне размеров.



Рис. 3. ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с приставкой НПВО iD7 в кюветном отделении.

Следует помнить, что при измерении НПВО определяются материалы, которые находятся на поверхности образца. Это будет преимуществом, если интерес представляет вещество, покрывающее поверхность, такое как поглощенный токсин. Однако если образец подвергся выветриванию (неровная поверхность), это может помешать его идентификации. В этом случае следует выровнять поверхность перед анализом путем срезания или полировки.

Приставка НПВО, изображенная на рис. 3, не позволяет просматривать образец после того, как он был зажат между рычагом НПВО и кристаллом алмаза. Это не вызывает проблем при работе с образцами в диапазоне от 5 мм до 1 мм. Тем не менее, для образцов меньшего размера предпочтительно иметь возможность видеть образец во время его размещения на приставке и последующего измерения. Доступны приставки НПВО, которые обеспечивают просмотр и увеличение, облегчая анализ образцов в диапазоне от 1 мм до 70 мкм. Примером такой приставки является приставка для микроспектроскопии CziTek SurveyIR®, показанная на рис. 4.



Рис. 4. ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с приставкой SurveyIR® в кюветном отделении.

ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО прост в использовании и относительно недорог. Кроме того, малые габариты спектрометра Nicolet iS5 позволяют перемещать его ближе к месту сбора и исследования микропластика. Это может быть преимуществом при проведении экологических исследований, выполняемых вне лаборатории.

Анализ частиц размером от 100 до 1 мкм

Как только размер частиц падает значительно ниже 100 мкм, требуется некоторое увеличение. Здесь есть два варианта: ИК-микроскопия и микроскопия комбинационного рассеяния (обе методики также называются микроспектроскопией).

Для частиц размером менее 10 мкм больше подходит микроскопия комбинационного рассеяния.

Инфракрасная микроскопия

Инфракрасная (ИК) микроскопия позволяет идентифицировать частицы размером до 10 мкм или менее. Есть несколько вариантов, доступных для ИК-микроскопии с точки зрения как метода исследования образца, так и степени автоматизации, необходимой для анализа.

Методы исследования образца, используемые в инфракрасной микроскопии, включают пропускание, отражение и НПВО. При пропускании обычно получают спектры наилучшего качества, но часто требуется, чтобы образец был спрессован или обработан иным образом, чтобы его толщина составляла менее 100 мкм, для прохождения инфракрасного света через образец. Отражение, в принципе, самый простой метод, поскольку он не требует подготовки образца или взаимодействия между микроскопом и образцом. Однако он может привести к искажению спектров, что может затруднить идентификацию компонентов полимеров. Исследование образца с помощью НПВО работает как описано в предыдущем разделе. Недостатком использования НПВО при микроскопии является возможность перекрестного загрязнения при последовательных измерениях, поскольку приставка НПВО вступает в контакт с образцом. Это не проблема для ручных систем НПВО, в которых кристалл легко очищается между измерениями. Однако в автоматизированных системах микроскопии, в которых НПВО постоянно вступает в контакт с образцом без очистки между измерениями, перенос образца может представлять проблему. Таким образом, выбор метода исследования образца во многом зависит от природы образца.

Степень автоматизации, доступная на инфракрасном микроскопе, варьируется от простого анализа «указать и выполнить» для одной точки до полностью автоматизированного создания спектрального изображения, охватывающего большую площадь образца и измерения множества частиц.

На рис. 5 показан инфракрасный микроскоп Thermo Scientific™ Nicolet™ iN5, присоединенный к ИК-Фурье спектрометру Nicolet iS20. Это ИК-микроскоп типа «указать и выполнить», разработанный для простоты управления.



Рис. 5. ИК-микроскоп Nicolet iN5, присоединенный к ИК-Фурье спектрометру Nicolet iS20.

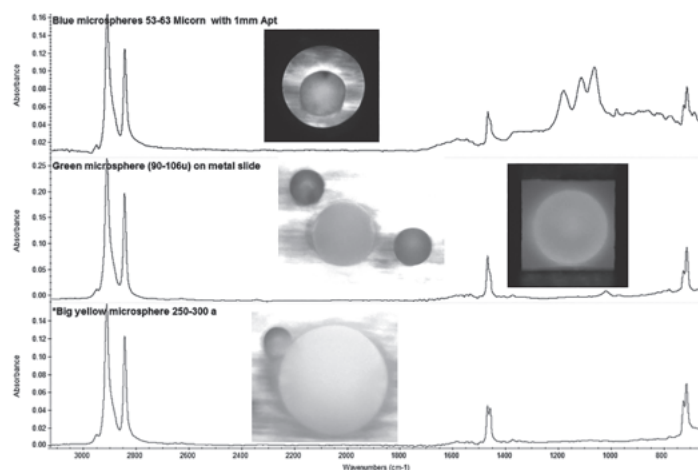


Рис. 6. Спектры микрогранул, полученные на ИК-микроскопе Nicolet iN5. Все спектры соответствуют спектру полиэтилена. Спектр синей сферы также указывает на присутствие сульфата бария.

Примеры спектров микрогранул, первичного микропластика в потребительских товарах, полученные с помощью этой системы ИК-микроскопии, показаны на рис. 6.

Анализ одной точки по принципу «указать и выполнить» идеален для ситуаций, в которых необходимо найти и проанализировать небольшое количество частиц. Стоимость такой системы относительно низкая, и, благодаря небольшому количеству органов управления, оператору легко изучить и использовать ее. Однако если необходимо проанализировать большое количество частиц, желателен некоторый уровень автоматизации.

Фильтрация часто используется в качестве заключительного этапа выделения микропластика из основного состава. На поверхности фильтра может осесть большое количество частиц, и последовательный анализ этих отфильтрованных частиц является трудоемким процессом. Таким образом, при проведении анализа частиц, расположенных по всей поверхности фильтра, желателен некоторый уровень автоматизации.

Сбор и анализ данных могут быть автоматизированы с помощью микроскопа, оборудованного моторизованным предметным столиком и оснащенного соответствующим программным обеспечением. Создающий спектральное изображение ИК-Фурье микроскоп Thermo Scientific™ Nicolet™ iN10 MX, изображенный на рис. 7, обеспечивает необходимый уровень автоматизации.



Рис. 7. Создающий спектральное изображение ИК-Фурье микроскоп Nicolet iN10 MX с приставкой НПВО.

Существует два основных подхода к сбору данных о частицах, распределенных по фильтру. Первый – это анализ отдельных

частиц. При этом подходе анализ изображения выполняется на видеоизображении фильтра для определения местоположения частиц. Затем система автоматически собирает ИК-спектры в каждом местоположении и идентифицирует каждую частицу по ее спектру.

Второй подход – создание спектрального изображения. В этом случае сбор данных инфракрасного изображения выполняется по всей интересующей области, в которой каждый пиксель содержит инфракрасный спектр. Это позволяет получить химическое «изображение» фильтра. Автоматический анализ этого изображения с помощью программного обеспечения может предоставить информацию о природе, количестве и размерах отдельных частиц. Такой анализ показан на рис. 8. Здесь два типа частиц идентифицируются по их ИК-спектам. Анализ изображений предоставляет информацию о количестве и размерах этих частиц. Хотя, в принципе, это элегантное решение, у него есть некоторые недостатки по сравнению с анализом отдельных частиц. Во-первых, изображение может содержать значительное количество избыточных данных.

Может оказаться, что в наборе данных, образующих изображение, только небольшой процент содержит информацию о частицах, остальные данные будут содержать информацию о фильтре. Поскольку изображение содержит как минимум четыре размерности данных (положение по оси x , положение по оси y , спектральная длина волны и поглощение), размер «куба данных», содержащего многие тысячи спектров, может быть чрезмерным. Во-вторых, матричные детекторы, используемые для создания спектрального изображения, стоят дороже, чем простые одноточечные детекторы, используемые для анализа отдельных частиц. Выбор метода зависит от ситуации: 1) сколько частиц должно быть проанализировано, 2) за какой период времени и 3) на какой площади. К счастью, ИК-микроскоп Nicolet iN10 MX предоставляет опции для всех режимов исследования образца и автоматизации.

Микроскопия комбинационного рассеяния

Как спектроскопия комбинационного рассеяния, так и ИК-Фурье спектроскопия позволяют идентифицировать микропластик. Однако спектроскопия комбинационного рассеяния имеет три явных преимущества применительно к микроскопии. Первое состоит в

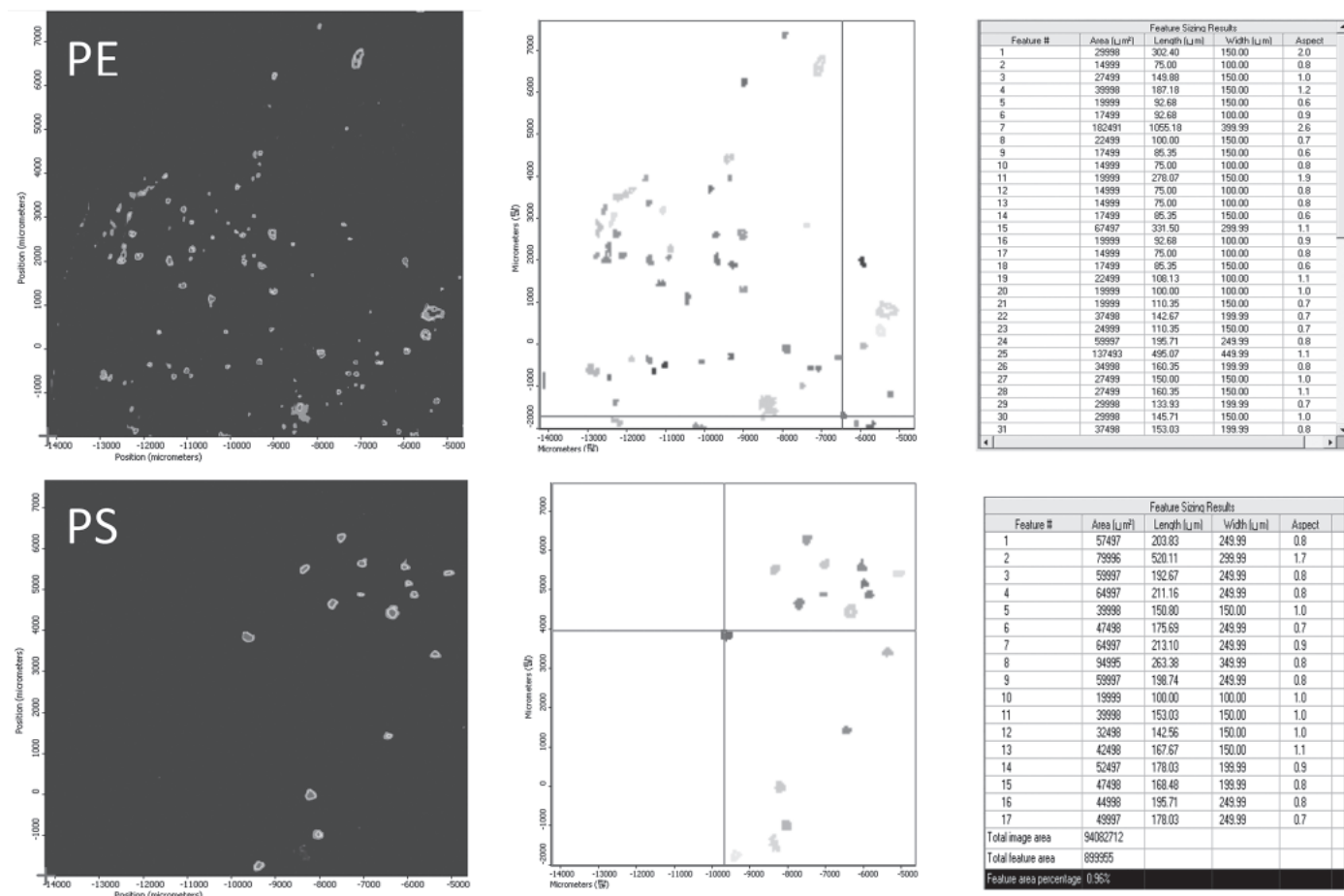


Рис. 8. Химические изображения фильтра (слева), полученные на ИК-Фурье микроскопе Nicolet iN10 MX, показывающие частицы полиэтилена (PE) и полистирола (PS), а также статистику размеров частиц, полученную из химических изображений.

том, что в спектроскопии комбинационного рассеяния используются лазеры с субмикронной длиной волны, и, таким образом, они позволяют исследовать частицы вплоть до 1 мкм и менее. В ИК-Фурье микроскопии в качестве источника используется свет средней ИК области спектра, что приводит к потере способности идентифицировать частицы с размерами, намного меньшими 10 мкм. Второе состоит в том, что, в отличие от ИК-систем, микроскопы комбинационного рассеяния выполнены на основе исследовательских микроскопов белого света, которые облегчают просмотр частиц. Третье – это легкость исследования образца. Нет необходимости выбирать метод исследования образца – пропускание, отражение или НПВО, необходимые для ИК-Фурье измерений. Лазер системы комбинационного рассеяния фокусируется на образце, и спектр просто получается путем сбора рассеянного света.

Тогда почему микроскопия комбинационного рассеяния не всегда является лучшим выбором для анализа микропластика? Помимо преимуществ, есть три ключевых недостатка микроскопии комбинационного рассеяния. Первый – это совокупность знаний. ИК-Фурье спектроскопия как общепринятый аналитический метод существует дольше, чем спектроскопия комбинационного рассеяния, и она развивалась по мере роста индустрии полимеров. Таким образом, существует больше исторических данных для ИК-спектроскопии, чем для спектроскопии комбинационного рассеяния, при анализе полимеров. Однако этот разрыв уменьшается с течением времени, и, безусловно, имеется достаточно эталонных спектров, позволяющих идентифицировать распространенные микропластики. Второй – это стоимость. Обычно из-за стоимости компонентов системы комбинационного рассеяния исследовательского уровня стоят дороже, чем эквивалентные им системы ИК-Фурье спектроскопии. Третий недостаток – флуоресценция.

Некоторые образцы флуоресцируют при облучении лазером. Флуоресценция может подавить полезный аналитический сигнал комбинационного рассеяния. Это действие может быть уменьшено выбором соответствующих длин волн лазера, но флуоресценция образца является проблемой в микроскопии комбинационного рассеяния, которая не встречается в ИК-Фурье микроскопии.

С учетом всего вышесказанного, микроскопия комбинационного рассеяния по-прежнему остается предпочтительным методом исследования частиц размером менее 10 мкм из-за длины волны зондирующего излучения.



Рис. 9. Микроскоп комбинационного рассеяния DXR2 для анализа микропластика.

Как обсуждалось выше, варианты исследования образца при использовании микроскопии комбинационного рассеяния обычно тривиальны. В отличие от ИК-Фурье микроскопии, при которой качество спектра критически зависит от метода исследования образца, при микроскопии комбинационного рассеяния просто измеряется лазерное излучение, рассеянное от образца, без необходимости специальной подготовки образца. При микроскопии

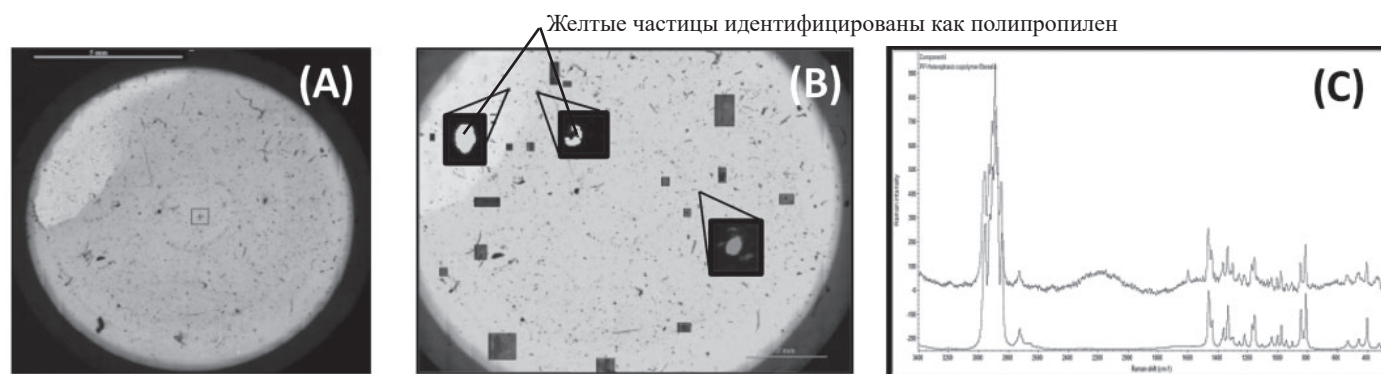


Рис. 10. Пример анализа микропластика с помощью микроскопа комбинационного рассеяния DXR2xi, создающего спектральное изображение. (А) Видеоизображение фильтра из оксида алюминия с частицами микропластика; (В) Химическое изображение фильтра с частицами микропластика; и (С) Спектр одной из желтых частиц в сравнении с библиотечным спектром полипропилена.

Таблица 2. Аналитические приборы для анализа микропластика.

		Конфигурация				
		ИК-Фурье + НПВО	ИК-Фурье + НПВО в одной точке	ИК-Фурье микроскоп «указать и выполнить»	Визуализирующий ИК-Фурье микроскоп	Микроскоп комбинационного рассеяния
		ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с приставкой НПВО iD7	ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с приставкой SurveyIR	ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS20 и ИК-микроскоп Nicolet iN5	Визуализирующий ИК-микроскоп Nicolet iN10 MX	Микроскоп комбинационного рассеяния DXR2
Размер измеряемых частиц	5 мм					
	1 мм					
	500 мкм					
	100 мкм					
	10 мкм					
	1 мкм					
Только ручное размещение образца		Да	Да	Да	Нет	Нет
Автоматический анализ фильтров		Нет	Нет	Нет	Да	Да
Устойчивость к флуоресценции образца		Да	Да	Да	Да	Нет

комбинационного рассеяния важную роль играет выбор лазера, который влияет на силу сигнала и флуоресценцию образца.

Как и в случае с ИК-Фурье микроскопией, для микроскопии комбинационного рассеяния предлагаются различные варианты автоматизации, от простого действия «указать и выполнить» для анализа отдельных частиц до высокоскоростного сбора спектрального изображения. Микроскоп комбинационного рассеяния Thermo Scientific™ DXR2, показанный на рис. 9, является полностью автоматизированной системой микроскопии комбинационного рассеяния.

Как и в случае с ИК-Фурье микроскопией, стоимость, сложность и изощренность анализа данных возрастают с ростом требований к степени автоматизации. Анализ микропластика на фильтре при микроскопии комбинационного рассеяния показан на рис. 10.

Заключение

ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния являются мощными аналитическими инструментами для выявления микропластика в окружающей среде и бутилированной воде. Доступно множество решений, от простых устройств «указать и выполнить» до сложных систем обработки изображений. Выбор системы зависит от размера исследуемых частиц, места выполнения анализа и степени требуемой автоматизации.

Эта информация обобщена в руководстве по выбору приборов, показанном в таблице 2.

Литература

1. Артур, Кортни; Бейкер, Джоэл; Бэмфорд, Холли (январь 2009). Материалы международного научно-исследовательского семинара по возникновению, воздействию и поведению микропластика в морских водах (PDF). Технический меморандум NOAA.
2. Тигарден, Д.М., (2004). Химия полимеров: Введение в теоретические основы. Пресса Национальной ассоциации преподавателей естествознания.
3. Коул, Мэтью; Линдек, Пенни; Файлмен, Элейн; Халсбанд, Клаудия; Гудхед, Рис; Могер, Джулиан; Галлоуэй, Тамара С. (2013). Поедание микропластика зоопланктоном. Наука об окружающей среде и технологии. 47 (12): 6646–6655.
4. Томпсон, Р. С.; Мур, С.Дж.; Вом Саал, Ф.С.; Сван С.Х. (2009). Пластмассы, окружающая среда и здоровье человека: Текущий консенсус и будущие тенденции. Философские труды Королевского общества В: Биологические науки. 364 (1526): 2153–2166.
5. Мато, Юки; Исобе, Томохико; Такада, Хидешиге; Канехиро, Харуюки; Охтакэ, Чиёко; Каминума, Цугучика (2001). Гранулы пластичных полимеров как транспортная среда для токсичных химических веществ в морской среде. Наука об окружающей среде и технологии. 35 (2): 318–324.

Больше информации на thermofisher.com/microplastics

Данное оборудование на территории РФ и стран СНГ представляет компания INTERTECH Corporation

www.intertech-corp.ru e-mail: info@intertech-corp.ru

Применение полианилина и полипиррола в электронике

Application of polyaniline and polypyrrole in electronics

Я.О. МЕЖУЕВ, М.И. ШТИЛЬМАН, Ю.В. КОРШАК

Y.O. MEZHUEV, M.I. SHTILMAN, YU.V. KORSHAK

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

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

valsorja@mail.ru

Рассмотрены аспекты применения азотсодержащих полисопряженных систем в электронике. Показано, что применение полианилина и полипиррола в изготовлении конструктивных элементов источников тока и суперконденсаторов имеет существенные перспективы для повышения эффективности функционирования этих устройств. Показана принципиальная возможность применения полианилина в создании электрохромных дисплеев и фотовольтаических элементов.

Ключевые слова: полианилин, полипиррол, источники тока, суперконденсаторы, электроника

Aspects of application of nitrogen-containing polyconjugated systems in electronics are considered. It is shown that the use of polyaniline and polypyrrole in the manufacture of structural elements of current sources and supercapacitors has significant prospects for increasing the efficiency of these devices. The fundamental possibility of using polyaniline in the creation of electrochromic displays and photovoltaic cells is shown.

Keywords: polyaniline, polypyrrole, current sources, supercapacitors, electronics

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-28-31

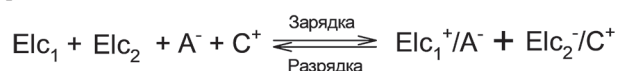
Введение

Сопряженные полиароматические амины и полипиррол обладают электрической проводимостью и активностью в окислительно-восстановительных процессах, что обеспечило значительные перспективы их применения в электротехнике для изготовления элементов конструкций конденсаторов высокой емкости (суперконденсаторов) и материалов электродов источников тока (батарей).

Суперконденсаторы перспективны для накопления электрической энергии и ее отдачи потребителям в зависимости от времени суток. Особые надежды связаны с применением суперконденсаторов в автомобильной промышленности, в том числе при производстве тяжелого и общественного транспорта. По принципу действия суперконденсаторы подразделяют на электростатические двуслойные суперконденсаторы и псевдоконденсаторы. Электростатический двуслойный суперконденсатор способен к накоплению электрической энергии за счет формирования двойных электрических слоев на границе раздела электрод/электролит в результате адсорбции ионов на поверхности электрода из электролита [1].

Суперконденсаторы на основе полисопряженных систем

Процессы зарядки и разрядки электростатического двуслойного суперконденсатора основаны на смещении положения следующего равновесия [1]:



где: Elc₁ и Elc₂ – электроды; A[−] – анион; C⁺ – катион.

Конструкция электростатического двуслойного суперконденсатора предполагает отсутствие ионного обмена между электродами, а также процессов передачи электронов через электроды или электролит [1]. Электростатические двуслойные конденсаторы представляют собой две камеры, разделенные сепаратором, наполненные твердым пористым проводником, помещенным в среду органического или неорганического электролита. Каждая из камер ограничена с одной стороны сепаратором, а с другой стороны коллектором, выполненным из проводящего металла, на поверхность которого нанесен пористый материал электрода. В качестве проводников для изготовления коллекторов, как правило, используют

алюминий или тантал, а для изготовления электродов применяют пористые углеродные материалы [1, 2].

Емкость двойного электрического слоя и количество запасенной электрической энергии могут быть рассчитаны по уравнениям (1) и (2) [1].

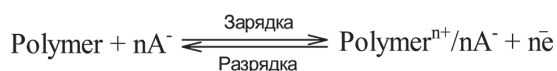
$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d} \quad (1)$$

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость электролита; S – площадь поверхности электрода; d – эффективная толщина двойного электрического слоя; C – электрическая емкость; U – разность потенциалов; E – запасенная электрическая энергия.

Преимущество электростатических двуслойных суперконденсаторов перед конденсаторами традиционной конструкции состоит в их высокой емкости, которая может превосходить 10 Ф. Высокая емкость достигается за счет значительной площади поверхности пористого материала электрода и малой эффективной толщины (~10 нм) двойного электрического слоя. Большое значение емкости позволяет аккумулировать значительную электрическую энергию даже при относительно небольших разностях потенциалов [1].

Еще больших значений емкости можно достичь использованием псевдоконденсаторов. Если при возникновении разности потенциалов в электростатических двуслойных суперконденсаторах не происходит электрохимических процессов, то в псевдоконденсаторах реализуются обратимые по природе быстрые электрохимические реакции. В качестве материалов электродов при конструировании псевдоконденсаторов используют сульфиды и оксиды переходных металлов или электропроводящие полимеры [1]. При использовании электропроводящих полимеров в качестве материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов в процессе зарядки происходит р-допирование, связанное с удалением электронов (окислением полимерной цепи) и их передачей металлическому проводнику, что сопровождается потоком анионов [3–5]. В процессе разрядки электропроводящий полимер, напротив, восстанавливается [5]. Процессы, происходящие при зарядке и разрядке псевдоконденсатора, могут быть выражены следующим равновесием:



Таким образом, большая емкость псевдоконденсаторов по сравнению с электростатическими двуслойными суперконденсаторами эквивалентной площади связана с вовлечением в электрохимические процессы в первом случае не только поверхности электрода, но и приповерхностного слоя [1].

Электропроводящие полимеры не имеют достаточной удельной поверхности для использования в качестве электродов электростатических двуслойных конденсаторов, однако проявляют выраженную активность в окислительно-восстановительных процессах, что открывает возможность их применения в качестве материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов. Сам полианилин может обеспечить удельную емкость до $600 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1, 6] при использовании водных электролитов, тогда как нанопроволока полианилина позволяет достичь еще больших значений удельной емкости – до $950 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1, 7]. Также широкое распространение получили композиционные материалы на основе полианилина и различных видов пористого углерода (в первую очередь активированных углей) [8–10], углеродных нанотрубок [11–13], графена [14] и оксида графена [15]. При использовании этих композиционных материалов удельная емкость, как правило, составляет от 200 до $700 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1] и в ряде случаев может превышать $1000 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [8, 14]. Кроме углеродных материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов с успехом могут быть использованы композиты полианилина и оксидов переходных металлов, например, частицы оксида железа (III), покрытые полианилином [16]. Продукты карбонизации полианилина, в отличие от исходного полианилина, имеют чрезвычайно большую удельную поверхность и перспективны для использования в качестве материалов электродов электростатических двуслойных суперконденсаторов [17].

Полианилин является наиболее доступным и дешевым из всех электропроводящих полимеров, что делает его применение в области создания конденсаторов высокой емкости весьма перспективным. Использование других электропроводящих полимеров, активных в окислительно-восстановительных процессах, также возможно. Например, при нанесении полипиррола на титановую фольгу образуется высокопористый наноструктурированный материал с удельной емкостью около $480 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [18].

Синтез композиционных материалов полианилина и полипиррола, пригодных для изготовления электродов псевдоконденсаторов, не представляет значительных трудностей и может быть реализован проведением химической или электрохимической окислительной полимеризации анилина или пиррола на поверхностях почти любой природы.

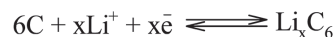
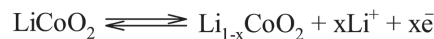
Материалы на основе азотсодержащих полисопряженных систем для изготовления электродов источников тока

Другим интенсивно развивающимся направлением применения полианилина и полипиррола является разработка вторичных источников тока повышенной эффективности. Под вторичными источниками тока понимаются аккумуляторы (батареи). Роль, отводимая полисопряженным системам в изготовлении источников тока, может состоять в их непосредственном участии в генерировании носителей заряда или в выполнении вспомогательных функций. В первом случае полианилин или полипиррол непосредственно участвуют в электрохимической реакции и являются основным материалом анода или катода. Во втором случае применение полианилина или полипиррола направлено на модификацию анода или катода с целью повышения эффективности функционирования источника тока. В прикладном отношении использование полисопряженных систем в качестве вспомогательных веществ имеет большее значение, поэтому именно с этого аспекта будет начато рассмотрение применения полианилина и полипиррола в качестве элементов конструкций источников тока.

Одними из наиболее перспективных в прикладном отношении являются литий-ионные батареи, которые сочетают в себе высокую плотностью энергии, безопасность и долговечность. В качестве материалов для изготовления катода коммерчески доступных литий-ионных батарей применяют LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ [1]. Вместе с тем, материалы для изготовле-

ния катода имеют ряд недостатков, среди которых особое значение имеет относительно низкая проводимость, спад напряжения и короткий срок эксплуатации [1, 19]. Модификация полианилином поверхности материала катода литий-ионных батарей способствует увеличению проводимости, а также приросту стабильности и долговечности эксплуатации [1, 20].

Принцип действия литий-ионных батарей проще всего иллюстрировать на примере катода, изготовленного из LiCoO_2 , и углеродного анода. В этом случае в источнике тока протекают следующие реакции (x – величина, как правило, от 0,3 до 0,8):



При использовании в качестве материала катода композита полианилин/ LiCoO_2 увеличивается не только электронная проводимость по сравнению с исходным LiCoO_2 , но и обратимость реакции. В результате может быть достигнуто увеличение удельной емкости с $136 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ до $167 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ [21]. Другой распространенный материал для изготовления катода – LiFePO_4 , обеспечивающий стабильность цикла заряда и разряда, а также значительную термостойкость, обладает низкой электронной и ионной проводимостью, что ограничивает возможности его применения при конструировании литий-ионных батарей. Однако нанесение слоев углерода и полианилина на LiFePO_4 позволяет в значительной степени устранить этот недостаток [22]. Помимо низкой проводимости, существенным недостатком LiFePO_4 в качестве материала катода является низкая скорость диффузии ионов лития. Эта проблема может быть частично решена использованием сополимера, состоящего из блоков полианилина и полиэтиленгликоля, причем блок полианилина увеличивает электрическую проводимость материала катода, а блок полиэтиленгликоля способствует увеличению скорости диффузии ионов лития [1, 23]. Большие значения удельной емкости также могут быть достигнуты модификацией LiCoO_2 и LiFePO_4 полипирролом [24, 25].

Наибольшее распространение для изготовления анода литий-ионных батарей получил графит, благодаря своему постоянному и низкому рабочему потенциалу, низкой стоимости и длительному сроку службы. Однако графит может интеркалировать лишь один ион лития на шесть атомов углерода, кроме того, скорость диффузии ионов лития в графит недостаточно велика, что приводит к низкой плотности мощности [1]. Для устранения перечисленных недостатков разрабатываются слоистые материалы, способные к интеркаляции, такие как графен или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, легирующие добавки, такие как кремний, олово и диоксид олова, а также композиты на основе сульфидов металлов переменной валентности (MoS_2) и их оксидов (Mn_xO_y , Fe_xO_y) [1, 26]. Сульфиды и оксиды переходных металлов при интеркаляции ионов лития значительно расширяются, и кроме того, обладают недостаточно высокой электрической проводимостью. Эти недостатки, приводящие к снижению стабильности и долговечности эксплуатации литий-ионных батарей, могут быть в значительной мере устранены при использовании композиционных материалов на основе отмеченных выше халькогенидов переходных металлов, модифицированных полианилином [27].

В качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам часто рассматривают натрий-ионные аккумуляторы, которые обладают меньшей стоимостью. Однако ввиду большего радиуса ионов Na^+ по сравнению с радиусом ионов Li^+ , интеркаляция ионов Na^+ в графит встречает трудности. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании в качестве материала анода углеродной нанопроволоки, которая может быть получена пиролизом полый полианилиновой нанопроволоки. При этом расстояние между графитовыми плоскостями углеродной нанопроволоки достаточно велико и составляет 0,37 нм, что позволяет осуществлять захват ионов Na^+ . В результате обеспечивается начальная удельная емкость $251 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, 82,2% которой сохраняются после 400 циклов зарядки и разрядки аккумулятора от 1,2 В до 0,01 В, что указывает на значительную обратимость реакции [28]. Другой подход, обеспечивающий связывание ионов Na^+ , основан на использовании тройного нанокompозита полистирол/полианилин/восстановленный графен [29].

Значимым направлением применения полианилина в качестве вспомогательного материала является модификация катода литий-серного аккумулятора. Принцип действия литий-серного аккумулятора состоит в окислении металлического лития и восстановления элементной серы с образованием полисульфидов в процессе разрядки.

Литий-серный аккумулятор является весьма дешевым, легким и обладает высокой удельной емкостью и высокой удельной энергией. Вместе с тем, литий-серный аккумулятор не отличается стабильностью потенциала, так как образующиеся полисульфиды лития в значительной степени растворимы в используемом органическом электролите. Один из подходов к уменьшению растворимости образующихся полисульфидов лития связан с их инкапсулированием полианилином. При этом в качестве материала катода используется сера, инкапсулированная полианилиновыми нанотрубками в результате их совместного нагревания при температуре 280°C. После нагревания полианилин сшивается и одновременно инкапсулирует серу, что приводит к уменьшению растворимости полисульфидов лития, образующихся в результате разрядки, в среде органического электролита [30].

Рассмотренные примеры использования полианилина и полипиррола в изготовлении вторичных источников тока относились к их вспомогательным функциям. Однако так как полианилин и полипиррол обладают окислительно-восстановительной активностью, они могут быть использованы в качестве материала электрода, непосредственно участвующего в электрохимических полуреакциях. Например, полианилин может быть использован в качестве электрода в паре с литевой фольгой. В этом случае в качестве электролита использовался раствор перхлората лития в пропиленкарбонате, а источник тока имел высокую удельную емкость около 120 мА·ч·г⁻¹ при значительной обратимости электрохимической реакции [31]. Подобный аккумулятор можно сконструировать с использованием полипиррола в качестве материала для изготовления электрода [32]. С успехом в качестве материала для изготовления катода можно использовать сульфированный полианилин в цинк-водных аккумуляторах [33].

Фотовольтаические и электрохромные материалы на основе азотсодержащих полисопряженных систем

Перспективное направление применения азотсодержащих полисопряженных систем в электронике связано с проявлением изменения их окраски в результате обратимых окислительно-восстановительных реакций (электрохромизм). Особенно привлекательным в этом отношении выглядит полианилин, способный к обратимому изменению окраски в широком диапазоне, как в результате изменения уровня окисления цепи, так и ее кислотного допирования (дедопирования). Так желтый прозрачный лейкоэмеральдин при окислении может быть превращен в эмеральдиновое основание, которое окрашено в насыщенный голубой цвет и при протонировании может переходить в зеленую эмеральдиновую соль. При окислении эмеральдиновой формы полианилина образуется пернигранилиновая соль или пернигранилиновое основание, которые окрашены в голубой и фиолетовый цвета соответственно. Таким образом, электрохромные свойства определяются строением цепи, природой аниона допанта, pH среды и температурой. Для полипиррола спектр возможных цветов значительно более узок и варьируется от прозрачно-серого в полностью восстановленном состоянии до черного при реализации более высоких уровней окисления цепи.

Применение полианилина в изготовлении «Умных окон» [34] и электрохромных дисплеев [35] требует быстрого изменения цвета при изменении положения окислительно-восстановительного и протолитического равновесий, а также высокого цветового контраста. Контроль скорости изменения окраски полианилина связан с необходимостью регулирования его морфологии, которая определяет скорость миграции протонов и анионов-допанта [5].

Еще одним направлением применения полианилина и полипиррола является разработка фотовольтаических элементов [36–40]. Например, при использовании полианилина в качестве дырочного инжекционного слоя в органических фотоэлектрических элементах была достигнута эффективность преобразования мощности 2,5% [38]. Применение композиционных материалов на основе полианилина, например, полианилин/графен, позволяет повысить

эффективность преобразования мощности до 6,47%, а при добавлении в этот композит наночастиц диоксида титана – до 8,63% [39].

В целом полианилин, полипиррол и их производные являются перспективным классом полимеров для создания композиционных материалов электротехнического назначения [1, 5, 41–45]. По всей видимости, в этой области следует ожидать смещения интереса от исследований преимущественно фундаментальной направленности к использованию полученных результатов.

Выводы

Показано, что активность полианилина, полипиррола и их производных в редокс-равновесиях позволяет использовать полимеры этого класса для изготовления псевдоконденсаторов высокой емкости, которые могут быть полезны для аккумулирования значительного количества электрической энергии при небольшой разности потенциалов. Азотсодержащие полисопряженные системы перспективны для повышения электрической проводимости электродов, обеспечения обратимости электрохимических превращений на электродах и повышения срока эксплуатации источников тока. Полианилин представляет значительный интерес в качестве материала для создания электрохромных дисплеев и фотовольтаических элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004.

Литература

- Wang, H., Lin, J., & Shen, Z.X. (2016). Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3), 225–255. doi:10.1016/j.jsamd.2016.08.001.
- Hou, J., Cao, C., Idrees, F., & Ma, X. (2015). Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets Derived from Silk for Ultra-high-Capacity Battery Anodes and Supercapacitors. *ACS Nano*, 9(3), 2556–2564. doi:10.1021/nn506394r.
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777–788. doi:10.1016/j.pnsc.2008.03.002.
- Lota, G., Fic, K., & Frackowiak, E. (2011). Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications. *Energy & Environmental Science*, 4(5), 1592. doi:10.1039/c0ee00470g.
- Le, T.-H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, 9(12), 150. doi:10.3390/polym9040150.
- Zhou, H., Chen, H., Luo, S., Lu, G., Wei, W., & Kuang, Y. (2005). The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(8), 574–580. doi:10.1007/s10008-004-0594-x.
- Wang, K., Huang, J., & Wei, Z. (2010). Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 8062–8067. doi:10.1021/jp9113255.
- Mondal, S.K., Barai, K., & Munichandraiah, N. (2007). High capacitance properties of polyaniline by electrochemical deposition on a porous carbon substrate. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3258–3264. doi:10.1016/j.electacta.2006.09.067.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520. doi:10.1039/b813846j.
- Xing, W., Zhuo, S., Cui, H., & Yan, Z. (2007). Synthesis of polyaniline-coated ordered mesoporous carbon and its enhanced electrochemical properties. *Materials Letters*, 61(23-24), 4627–4630. doi:10.1016/j.matlet.2007.02.062.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., & Gu, Z. (2008). Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, 10(7), 1056–1059. doi:10.1016/j.elecom.2008.05.007.
- Liu, J., Sun, J., & Gao, L. (2010). A Promising Way To Enhance the Electrochemical Behavior of Flexible Single-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46), 19614–19620. doi:10.1021/jp1092042.

13. Guo, F., Mi, H., Zhou, J., Zhao, Z., & Qiu, J. (2015). Hybrid pseudo-capacitor materials from polyaniline@multi-walled carbon nanotube with ultrafine nanofiber-assembled network shell. *Carbon*, 95, 323–329. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.052.
14. Yan, J., Wei, T., Shao, B., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., & Wei, F. (2010). Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 48(2), 487–493. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.066.
15. Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2009). Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(6), 1158–1161. doi:10.1016/j.elecom.2009.03.036.
16. Lu, X.-F., Chen, X.-Y., Zhou, W., Tong, Y.-X., & Li, G.-R. (2015). α -Fe₂O₃@PANI Core-Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14843–14850. doi:10.1021/acsami.5b03126.
17. Yan, J., Wei, T., Qiao, W., Fan, Z., Zhang, L., Li, T., & Zhao, Q. (2010). A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1279–1282. doi:10.1016/j.elecom.2010.06.037.
18. Fan, L.-Z., & Maier, J. (2006). High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 8(6), 937–940. doi:10.1016/j.elecom.2006.03.035.
19. Wang, D., Wang, X., Yang, X., Yu, R., Ge, L., & Shu, H. (2015). Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure. *Journal of Power Sources*, 293, 89–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.058.
20. Lai, C., Zhang, H.Z., Li, G. R., & Gao, X. P. (2011). Mesoporous polyaniline/TiO₂ microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4735–4740. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.077.
21. Ferchichi, K., Hbaieb, S., Amdouni, N., Pralong, V., & Chevalier, Y. (2014). Pickering emulsion polymerization of polyaniline/LiCoO₂ nanoparticles used as cathode materials for lithium batteries. *Ionics*, 20(9), 1301–1314. doi:10.1007/s11581-014-1074-7.
22. Chen, W.-M., Huang, Y.-H., & Yuan, L.-X. (2011). Self-assembly LiFePO₄/polyaniline composite cathode materials with inorganic acids as dopants for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660(1), 108–113. doi:10.1016/j.jelechem.2011.06.013.
23. Gong, C., Deng, F., Tsui, C.-P., Xue, Z., Ye, Y. S., Tang, C.-Y., Zhou, X., Xie, X. (2014). PANI-PEG copolymer modified LiFePO₄ as a cathode material for high-performance lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2(45), 19315–19323. doi:10.1039/c4ta04089a.
24. Cao, J., Hu, G., Peng, Z., Du, K., & Cao, Y. (2015). Polypyrrole-coated LiCoO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties at high voltage for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 281, 49–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.174.
25. Zhang, Z., Wang, J., Chou, S., Liu, H., Ozawa, K. & Li, H. (2013). Polypyrrole-coated α -LiFeO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 108, 820–826.
26. Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., & Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nano-structured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257, 421–443. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
27. Lai, C., Zhang, H. Z., Li, G. R., & Gao, X. P. (2011). Mesoporous polyaniline/TiO₂ microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4735–4740. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.077.
28. Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M. L., Wang, W., Schwenzer, B., Xiao, J., Nie, Z., Saraf, L.V., Yang, Z., Liu, J. (2012). Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications. *Nano Letters*, 12(7), 3783–3787. doi:10.1021/nl3016957.
29. Chen, J., Liu, Y., Li, W., Wu, C., Xu, L., & Yang, H. (2015). Nano-structured polystyrene/polyaniline/graphene hybrid materials for electrochemical supercapacitor and Na-ion battery applications. *Journal of Materials Science*, 50(16), 5466–5474. doi:10.1007/s10853-015-9092-z.
30. Xiao, L., Cao, Y., Xiao, J., Schwenzer, B., Engelhard, M.H., Saraf, L.V., Nie, Z., Exarhos, G.J., Liu, J. (2012). A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Advanced Materials*, 24(9), 1176–1181. doi:10.1002/adma.201103392.
31. Goto, F., Abe, K., Ikabayashi, K., Yoshida, T., & Morimoto, H. (1987). The polyaniline/lithium battery. *Journal of Power Sources*, 20(3-4), 243–248. doi:10.1016/0378-7753(87)80118-0.
32. Li, R., Lixin, W., Haoyuan, A., & Fuqiang, Z. (2007). Study of lithium/polypyrrole secondary batteries with Lithium as cathode and polypyrrole anode. *Rare Metals*, 26(6), 591–600. doi:10.1016/s1001-0521(08)60012-1.
33. Shi, H.-Y., Ye, Y.-J., Liu, K., Song, Y., & Sun, X. (2018). A Long Cycle-Life Self-Doped Polyaniline Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.201808886.
34. Barnes, A., Despotakis, A., Wong, T. C. P., Anderson, A. P., Chambers, B., & Wright, P. V. (1998). Towards a "smart window" for microwave applications. *Smart Materials and Structures*, 7(6), 752–758. doi:10.1088/0964-1726/7/6/003.
35. Pagès, H., Topart, P., & Lemordant, D. (2001). Wide band electrochromic displays based on thin conducting polymer films. *Electrochimica Acta*, 46(13–14), 2137–2143. doi:10.1016/s0013-4686(01)00392-9.
36. Katore, M. S., Nemade, K. R., Yawale, S. S., & Yawale, S. P. (2016). Photovoltaic application of architecture ITO/graphene oxide-polyaniline/aluminum. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9828–9835. doi:10.1007/s10854-016-5049-5.
37. Tan, S., Zhai, J., Xue, B., Wan, M., Meng, Q., Li, Y., Jiang, L., Zhu, D. (2004). Property Influence of Polyanilines on Photovoltaic Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir*, 20(7), 2934–2937. doi:10.1021/la036260m.
38. Bejbouji, H., Vignau, L., Miane, J.L., Dang, M.-T., Oualim, E.M., Harmouchi, M., & Mouhsen, A. (2010). Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 176–181. doi:10.1016/j.solmat.2009.08.018.
39. Nemade, K., Dudhe, P., & Tekade, P. (2018). Enhancement of photovoltaic performance of polyaniline/graphene composite-based dye-sensitized solar cells by adding TiO₂ nanoparticles. *Solid State Sciences*, 83, 99–106. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.009.
40. Sangiorgi, N., & Sanson, A. (2017). Influence of electropolymerized polypyrrole optical properties on bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *Polymer*, 125, 208–216. doi:10.1016/j.polymer.2017.08.014.
41. Scrosati, B. (1991). Conducting Polymers and Their Applications. *Materials Science Forum*, 42, 207–220. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.42.207.
42. Das, T.K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487–1500. doi:10.1080/03602559.2012.710697.
43. Zhan, C., Yu, G., Lu, Y., Wang, L., Wujcik, E., & Wei, S. (2017). Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(7), 1569–1585. doi:10.1039/c6tc04269d.
44. Simotwo, S.K., & Kalra, V. (2016). Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 150–160. doi:10.1016/j.coche.2016.09.001.
45. Luo, Y., Guo, R., Li, T., Li, F., Liu, Z., Zheng, M., Wang, B., Yang, Z., Luo, H., Wan, Y. (2018). Applications of polyaniline for Li-ion batteries, Li-sulfur batteries and supercapacitors. *ChemSusChem*. doi:10.1002/cssc.201802186.

Исследование вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств и разработка эффективных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов и покрытий машиностроительного назначения

Research of viscoelastic and adhesion-strength property and development of effective vibration absorbing composite polymeric materials and coatings of mechanical engineering purpose

С.С. НЕГМАТОВ¹, Н.С. АБЕД¹, Р.Х. САИДАХМЕДОВ¹, Т.У. УЛЬМАСОВ¹,
А.А. ГРИГОРЬЕВ², В.П. СЕРГИЕНКО², К.С. НЕГМАТОВА¹, С.С. ЖОВЛИЕВ¹,
Ж.Н. НЕГМАТОВ¹, З.У. МАХАММАДЖОНОВ¹, М.М. САДЫКОВА¹,
М.Н. НЕГМАТОВА¹, О.Х. АБДУЛЛАЕВ¹, Ф.М. НАВРУЗОВ¹

S.S. NEGMATOV¹, N.S. ABED¹, R.KH. SAIDAKHMEDOV¹, T.U. ULMASOV¹,
A.Y. GRIGORIEV², V.P. SERGIENKO², K.S. NEGMATOVA¹, S.S. JOVLIEV¹, J.N. NEGMATOV¹,
Z.U. MAKHAMMADJONOV¹, M.M. SADYKOVA¹, M.N. NEGMATOVA¹,
O.KH. ABDULLAEV¹, F.M. NAVRUZOV¹

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

² Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, Республика Беларусь, Гомель

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

² Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus, Gomel
fan_va_taraqqiyot@mail.ru, mpri@mail.ru

В данной работе приведены результаты исследований по разработке эффективных вибропоглощающих полимерных материалов и покрытий из них. Изложен и обоснован выбор объектов исследования для создания вибропоглощающих композиционных полимерных материалов с хорошими адгезионно-прочностными свойствами, способствующими снижению вибрации деталей и повышению долговечности конструкций машин и, как следствие, снижению уровня шума в производственных помещениях. Описаны методики получения вибропоглощающих полимерных композиций и образцов для их испытания в условиях вибрации, а также методика изучения вязкоупругих свойств, химическая структура, адгезионная прочность, микротвердость, ударная прочность полимерных покрытий и коэффициент теплопроводности полученных образцов из композиций на основе гомополимеров, наполненных органоминеральными ингредиентами. Приведены результаты исследований вибропоглощающих и адгезионно-прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров и органоминерального наполнителя – резинового порошка.

Ключевые слова: термореактивные полимеры, вибропоглощающий, адгезионная прочность, наполнитель, вязкоупругость, ударная прочность, модуль упругости

The choice of objects of research for reducing vibration of parts and increasing the durability of machine designs and, consequently, the noise level in industrial premises is stated and justified. Methods for obtaining vibration-absorbing polymer compositions and samples for their testing under vibration conditions are described, as well as methods for studying viscoelastic properties, chemical structure, adhesive strength, microhardness, impact strength of polymer coatings and thermal conductivity of the obtained samples from compositions based on homopolymers filled with organomineral ingredients. The results of studies of the vibration-absorbing and adhesive-strength properties of polymer composite materials based on epoxy polymers and an organomineral filler – rubber powder are presented.

Keywords: thermosetting polymers, vibration-absorbing, adhesive strength, filler, viscoelasticity, impact strength, elastic modulus

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-32-36

Введение

На современном этапе развития техники борьба с вибрацией и шумом на производстве является актуальной задачей, так как надежность и долговечность машин и механизмов, а также производительность труда неразрывно связаны с вибропрочностью оборудования и уровнем шума в производственных помещениях [1, 2, 3].

Наиболее эффективным среди существующих методов борьбы с шумом и вибрацией является использование способности полимерных материалов поглощать энергию колебаний [2, 4–14].

В науке о полимерах одной из главных задач является создание композиционных полимерных материалов (КПМ) с заданными

свойствами. Разработка научных основ получения таких материалов имеет принципиальное значение: она позволяет значительно расширить круг полимерных материалов и разнообразие их свойств на основе уже созданных и выпускаемых промышленностью полимеров путем их физической модификации. Физическая модификация известных полимеров, их комбинация с ингредиентами другой природы и структуры – это один из перспективных путей создания эффективных полимерных материалов с необходимой структурой, составом и характеристиками [5–15], а также с заданными свойствами, в частности, вязкоупругими и вибропоглощающими [16–25].

В настоящее время для снижения уровня вибрации и, следовательно, шума, успешно применяются различные вибропоглощающие композиционные полимерные материалы. Однако эти материалы преимущественно состоят из гомополимеров и различных ингредиентов. Они дорогие и имеют сравнительно узкий диапазон проявления максимума потерь, а также ограниченный ассортимент. Эти недостатки не позволяют широко использовать их в качестве вибропоглощающих материалов.

В связи с этим возникает необходимость разработки новых эффективных импортозамещающих и экспортоориентированных вибропоглощающих материалов на основе полимерных композиций со сравнительно низкой стоимостью.

Известно, что из термореактивных полимеров эпоксидиановые полимеры и их модификации отличаются высокой адгезией к подложке, микротвердостью с высоким модулем упругости и ещё одной немаловажной особенностью – технологичностью при получении полимера из олигомеров, т.е. их можно отверждать различными отвердителями, в частности, аминами, при нормальной температуре. Вместе с тем эпоксидные полимеры и их фураноэпоксидные и эпоксисланцевые модификации менее ударопрочны, чем линейные полимеры, коэффициент механических потерь у них сравнительно низкий.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств и разработка эффективных вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе термореактивных полимеров и органического наполнителя – резинового порошка.

Объекты и методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны эпоксидиановые, фурановые и сланцевые полимеры ЭД-16, ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), ФАЭД-20 (ТУ 59-02.039.13-78) и ЭИС-1 (ТУ 38-1091-76) [1, 25], а также порошкообразные эластомеры ПЭ-Ш (шеровальный) и ПЭ-Э (экструзионный) [14, 15], пластификатор дибутилфталат (ДБФ), отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Следует отметить, что фурано-эпоксидную смолу ФАЭД-20 получают при совмещении 80 мас.ч. фурфуролацетона мономера ФА и 20 мас.ч. эпоксидного олигомера ЭД-16. Одним из достоинств ФАЭД-20 является то, что фурфуролацетона мономера ФА получают из дешевого недефицитного сырья стеблей хлопчатника, запасы которого практически неистощимы в Узбекистане. Покрытия из ФАЭД-20 имеют высокую адгезионную прочность, водо-, термо- и химическую стойкость. Аналогичными путями получают эпоксисилансанные полимеры. Поэтому ФАЭД-20 и ЭИС-1 были выбраны в качестве модифицированных эпоксидных смол.

Методика получения вибропоглощающих полимерных композиций и образцов для их испытания

Для испытания вибропоглощающих свойств полимеров и композиций на основе ЭД-16, ЭД-20, ФАЭД-20 и ЭИС-1 образцы получали следующим образом. Необходимое количество эпоксидных, фураноэпоксидных и эпоксидно-сланцевых олигомеров сушили в сушильном шкафу 2 часа при 370 К. Затем в олигомеры вводили сначала необходимое количество пластификатора ДБФ, полимерных и органических наполнителей, затем отвердитель (ЭД:ПЭПА = 10:1). После введения каждого ингредиента композицию перемешивали в течение десяти минут механической мешалкой при 300 К. Готовую смесь отливали в формы, предварительно обработанные антиадгезионным веществом. Реакционноспособную массу отверждали при 300 К (ФАЭД-20 – при 350 К) в течение десяти часов. Образцы из ЭД и ЭИС подвергались термообработке при 373 К в течение четырёх часов, а образцы из ФАЭД – при 400 К в течение шести часов.

Образцы для исследования химической структуры материала получали методом прессования таблеток с калий-бромом (КВг). Для чего отвержденный полимер или композиционный материал измельчали в ступке и добавляли измельченный КВг. Затем из этого порошка получали таблетки на прессе.

Методика исследования вибропоглощающих и физико-механических свойств композиционных полимерных материалов

Вязкоупругие свойства полученных образцов исследовали методом ширины резонансной впадины [1, 21].

Химическую структуру полимерных образцов из гомополимеров и композиций на их основе изучали методом ИК-спектроскопии на спектрометре SPECOROD-751R.

Адгезионную прочность покрытий на основе полученных композиций определяли методом отрыва грибков, соединенных между собой связующим, на разрывной машине FP-100/1.

Микротвердость композиционных полимерных покрытий определяли прибором ПМТ-3, представляющим собой микроскоп с устройством для вдавливания индентора в испытуемый материал под определенной статической нагрузкой.

Ударную прочность полимерных покрытий определяли на приборе У-2, представляющем собой вертикальный копер.

Толщину покрытий измеряли магнитным толщиномером ТИП-10.

Для изучения теплофизических свойств, в частности, определения коэффициента теплопроводности, нами предварительно был применен стационарный метод определения теплового потока при комнатной температуре – теплотрический метод. Метод основан на регистрации теплового потока от плоского источника постоянной мощности сквозь испытуемый образец к телу с постоянной температурой.

Температурную зависимость теплопроводности исследуемых полимеров и композиций на их основе изучали динамическим методом. Экспериментальное определение теплопроводности исследуемых композиций проводилось в диапазоне температур 240–500 К по ГОСТ 23630.2-79 на приборе ИТ-λ-400, одном из немногих приборов для теплофизических исследований, выпускаемых промышленностью Российской Федерации.

Измерение теплопроводности проводилось на образцах из полимерных композиций диаметром 15 мм.

Обработка всех экспериментальных данных проводилась методом математической статистики.

Полученные научные результаты и их обсуждение

В первую очередь были исследованы адгезионно-прочностные и вибропоглощающие свойства полимеров. Результаты исследований вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств полимеров и их модификации приведены в таблице 1.

Таблица 1. Вязкоупругие и адгезионно-прочностные свойства термореактивных полимеров и их модификации.

Свойства	Полимеры			
	ЭД-20	ЭД-16	ФАЭД-20	ЭИС-1
Логарифмический декремент, δ	0,086	0,110	0,098	0,091
Динамический модуль упругости E' , МПа	3820	4060	3580	3400
Модуль потерь E'' , МПа	344	398	387	310
Температура стеклования, T_g , К	390	370	400	340
Плотность ρ , г/см ³	1,26	1,28	1,25	1,23
Адгезионная прочность σ_a , МПа	36,0	32,0	40,0	26,0
Ударная прочность $\sigma_{уп}$, МПа	1,11	1,20	1,22	1,26

Учитывая, что исследованные эпоксидные полимеры и их модификации имеют высокие вязкоупругие и адгезионно-прочностные свойства, для дальнейшего проведения исследований и разработки эффективных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов с хорошими адгезионно-прочностными свойствами нами был использован термореактивный полимер на основе ЭД-16.

Модификация эпоксидных полимеров полимерными наполнителями, уступающими по прочности связующему, например, вулканизированным каучуками, должна позволять существенно повысить ударную прочность и вязкоупругие свойства композиций. К таким вулканизированным каучукам относится измельченный резиновый порошок из отходов резинотехнических изделий и изношенных автотракторных шин после соответствующей обработки (измельчения).

В связи с этим в качестве полимерного наполнителя для жесткоцепных полимеров были выбраны резиновые порошки, отличающиеся друг от друга по способу измельчения. Свойства резиновых порошков приведены в таблице 2.

Исследование вязкоупругих свойств композиций на основе эпоксидного полимера ЭД-16 в зависимости от содержания резинового порошка, измельченного на экструдере, показало, что эта зависимость носит экстремальный характер (рис. 1).

Логарифмический декремент с увеличением содержания резинового порошка в системе увеличивается и проходит через максимум при 40–45 мас.ч. наполнителя без низкомолекулярного пластификатора ДБФ.

Таблица 2. Свойства резиновых порошков.

Наименование	Полимерная основа	Насыпной вес, г/см ³	Дисперсность, мкм	Фракционный состав, %
Порошкообразный эластомер ПЭ-Ш (шероховатый)	СКС-30 АРКМ-15	0,43±0,1	100–500	49
Порошкообразный эластомер ПЭ-Э (экструзионный)	СКС-30 СКН-18	0,36±0,1	100–600	68

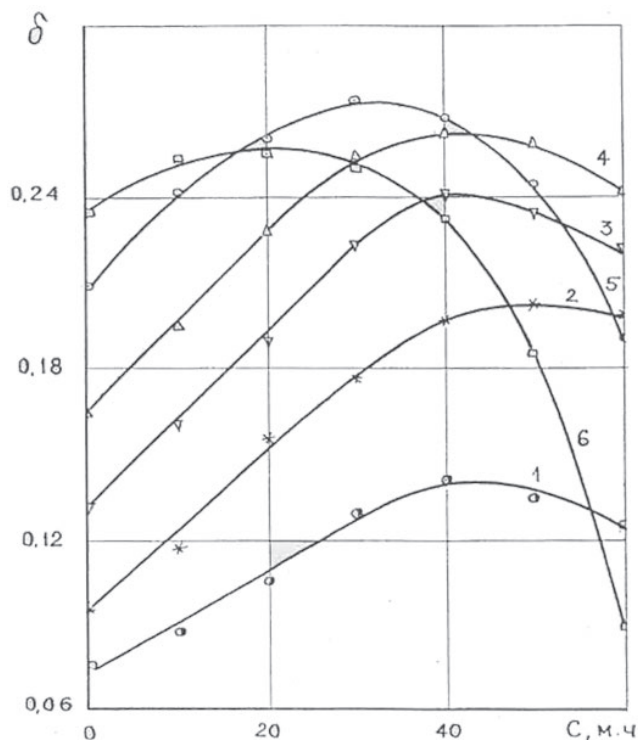


Рис. 1. Зависимость декремента колебаний эпоксидной композиции от содержания резинового порошка при различных содержаниях ДБФ. Содержание ДБФ: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30 мас.ч.

В присутствии ДБФ до 10 мас.ч. максимум логарифмического декремента наблюдается при 35–45 мас.ч. резинового порошка при различном содержании ДБФ. При этом интенсивность увеличения механических потерь больше, чем без ДБФ.

Вероятно, это обусловлено тем, что в присутствии ДБФ поверхность наполнителя хорошо смачивается связующим.

Однако с увеличением доли низкомолекулярного пластификатора до 30 массовых частей максимум логарифмического декремента

смещается в сторону более низких концентраций резинового порошка. При ДБФ 15, 20, 25, 30 мас.ч. максимум потерь системы наблюдается соответственно при 40, 35, 30 и 15 мас.ч. резинового порошка. Это явление обусловлено, по-видимому, ухудшением взаимодействия между резиновым порошком и связующим, т.е. при содержании ДБФ взаимодействие между связующим и поверхностью наполнителя ухудшается, так как поверхность будет смочена ДБФ, а не смолой.

С увеличением содержания резинового порошка, количество пластификатора ДБФ, расходуемое на смачивание его поверхности, увеличивается. Доля ДБФ, создающая эффект межпластичности, уменьшается до минимума, и происходит антипластификация композиции, т.е. увеличение прочности связующего. Вследствие этого механические потери в системе уменьшаются.

Эффективность вибропоглощающих материалов и покрытий на их основе оценивается произведением логарифмического декремента колебаний на динамический модуль упругости – $\delta E'$ [1]. Далее было исследовано влияние резинового порошка на динамический модуль упругости.

Анализ зависимости показателя δE от содержания резинового порошка показал, что с увеличением доли наполнителя в системе наблюдается увеличение $\delta E'$, и она проходит через максимум при 40 м.ч. наполнителя (рис. 2) при отсутствии ДБФ.

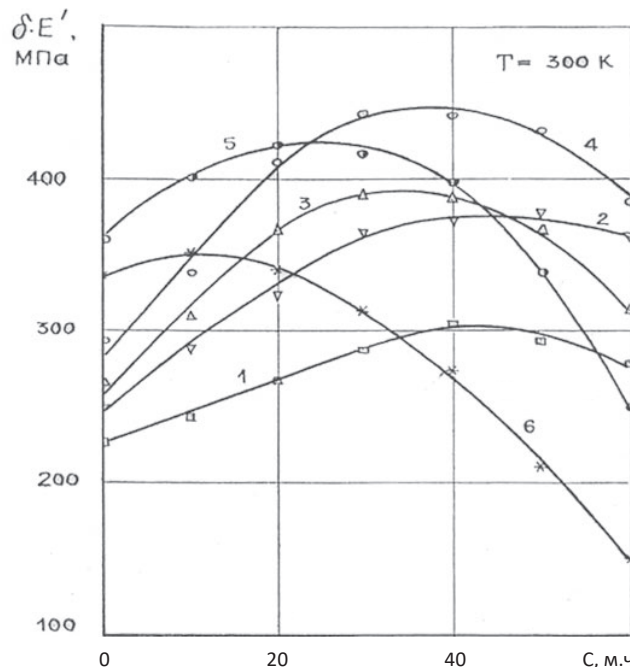


Рис. 2. Зависимость параметра $\delta E'$ эпоксидной композиции от содержания резинового порошка при температуре 300 К. Содержание ДБФ: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30 мас.ч.

При более высоком значении ДБФ (15, 20, 25, 30 мас.ч.) максимум $\delta E'$, так же, как и максимумы δ (логарифмический декремент колебаний), наблюдается при меньших содержаниях наполнителей.

Таблица 3. Составы и физико-механические свойства вязкоупругих вибропоглощающих композиционных полимерных материалов.

Вид материала	Состав разработанной композиции	δE , МПа	σ_A , МПа	H_M , МПа	$\sigma_{у.п.}$, МПа	λ , Вт/м.к
ВПМ-ЭД-16	ЭД-16 – 100 мас.ч. ДБФ – 15 мас.ч. ПЭПА – 10,2 мас.ч. Резиновый порошок – 30 мас.ч.	385	28	136	4,5	0,22
ВПМ-ЭД-20	ЭД-20 – 100 мас.ч. ДБФ – 20 мас.ч. ПЭПА – 10,2 мас.ч. Резиновый порошок – 40 мас.ч.	378	26	134	4,3	0,22
ВПМ-ФАЭД-20	ФАЭ-20 – 100 мас.ч. ДБФ – 20 мас.ч. ПЭПА – 10,2 мас.ч. Резиновый порошок – 40 мас.ч.	370	25	130	4,2	0,20
ВПМ-ЭИС-1	ЭИС – 100 мас.ч. ДБФ – 15 мас.ч. ПЭПА – 10,2 мас.ч. Резиновый порошок – 35 мас.ч.	362	25	132	4,0	0,18

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что, в отличие от чешуйчатых минеральных наполнителей, у резинового порошка очень слабо выражен эффект внутреннего трения между частицами наполнителей. Это обусловлено высокой гибкостью данного наполнителя.

Исследование температурной зависимости эпоксидных композиций, наполненных резиновым порошком, показало (рис. 3), что мягкий наполнитель играет роль пластификатора, т.е. температура стеклования композиции смещается в сторону более низких температур. Если температура стеклования эпоксидной композиции с 25 мас.ч. ДБФ составляет 350 К, то введение 30 мас.ч. резинового порошка снижает T_g на 20 К (рис. 3).

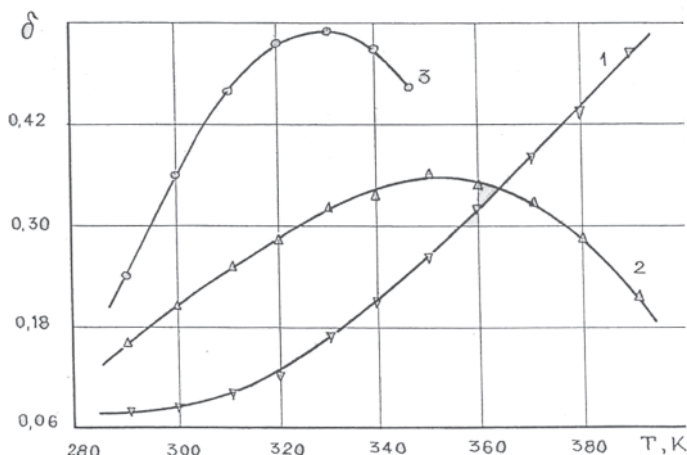


Рис. 3. Температурная зависимость декремента колебаний эпоксидной композиции от температуры стеклования. 1 – РП – 0; 2 – ДБФ – 25; 3 – ДБФ – 25 + РП – 30 мас.ч.

При этом наблюдается значительное увеличение логарифмического декремента системы относительно композиции без резинового порошка. Это увеличение составляет более 40%.

Такое увеличение механических потерь в присутствии резинового порошка обусловлено значительным ухудшением адгезионной связи между связующим и наполнителем в присутствии ДБФ. Сдвиг T_g композиции обусловлен уменьшением плотности упаковки макромолекул связующего, а также увеличением дефекта сетки (рис. 4).

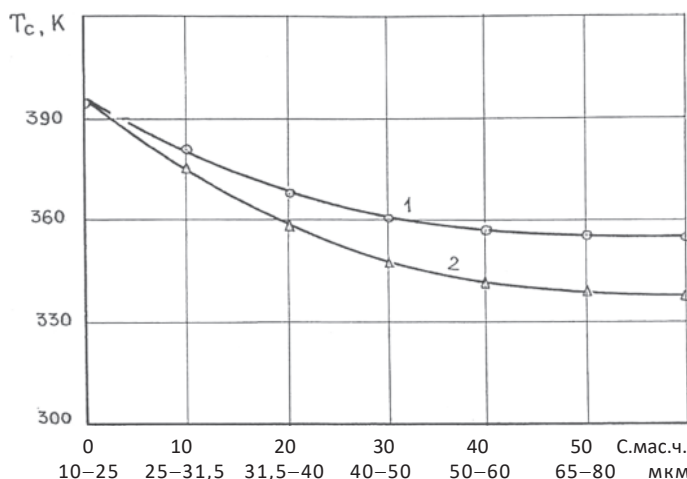


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования эпоксидной композиции от размера частиц (1) и содержания (2) резинового порошка.

Анализ зависимости температуры стеклования от дисперсности и содержания резинового порошка в эпоксидной композиции показал (рис. 4), что на T_g оба фактора влияют идентично, т.е. с уменьшением дисперсности (увеличением размера частиц) T_g системы монотонно снижается и, начиная с размера частиц порошка 400–500 мкм, ощутимое изменение T_g не наблюдается.

Идентичная картина наблюдается и при увеличении содержания резинового порошка в системе до 40 мас.ч. – значительное снижение (на 70 К) T_g системы, а дальнейшее увеличение доли наполнителя не вызывает заметного изменения. Это обусловлено, по-видимому, тем, что большие размеры частиц и увеличение содержания резинового порошка не оказывают существенного влияния на гибкость эпоксидного связующего.

С увеличением содержания резинового порошка вероятность образования агрегации частиц наполнителя увеличивается. Это также приводит к тому, что с ростом концентрации наполнителя интенсивность снижения температуры стеклования падает.

На основе комплексных анализов полученных результатов исследования адгезионно-прочностных и вязкоупругих свойств материалов нами разработан ряд эффективных составов вибропоглощающих полимерных материалов с использованием резинового порошка.

В таблице 3 приведены составы и свойства разработанных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов, наполненных органоминеральными ингредиентами.

Как видно из таблицы 3, введение порошкообразного резинового наполнителя во всем диапазоне соотношений приводит к повышению вибропоглощающих и, соответственно, звукоизолирующих характеристик, а дальнейшее увеличение содержания резинового порошка и ДБФ вызывает снижение адгезионной прочности, ударной прочности и микротвёрдости композиций. Это обусловлено уменьшением плотности упаковки компонентов системы в целом. В связи с этим рекомендуется введение в эпоксидную композицию резинового порошка не более 40 мас.ч. и ДБФ-20 – 20 мас.ч.

Далее изучали возможность применения разработанных композиционных материалов в заводских условиях.

Изучение шума в цехах Пискентского и Букинского хлопкоочистительных заводов показало, что на многих участках технологического процесса шум на рабочих местах значительно превышает допустимые уровни.

На рис. 5 приведена шумовая характеристика джинов, применяемых на Пискентском и Букинском хлопкоочистительных заводах, до (1) и после (2) нанесения покрытия из разработанных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов.

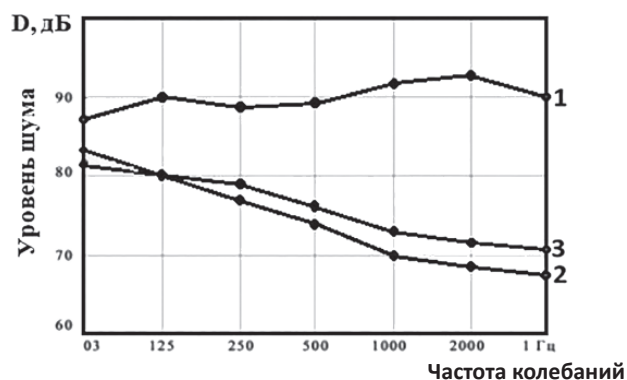


Рис. 5. Уровни звукового давления джина УМПД на Букинском и Пискентском хлопкоочистительных заводах. Уровень шума: 1 – до покрытия; 2 – после покрытия; 3 – допустимые нормы.

Уровень шума, создаваемого вентиляторами без покрытия, значительно превышает допустимый в октавной полосе 1000 Гц и составляет 21–22 дБ.

Столь сильное превышение уровня шума резко сокращает время пребывания рабочих в этих условиях [26].

Анализ условий работы машин и механизмов переработки хлопка-сырца показал, что уровень шума, создаваемого линтерами марки ПМП-160 и вентиляторами подачи хлопка-сырца в дженирование (наружное) превышает допустимые санитарные нормы СН 245-71 уровня шума и гигиенические нормы ГН 1004-73. Сравнительный анализ данных (рис. 5) показал, что суммарный уровень шума в джино-линтерном цеху после использования разработанных вибропоглощающих композиционных материалов ВПМ-ЭД-16 на вибрирующих элементах джинов в виде покрытия снизился на 21–22 дБ и составил 70 дБ при октавной полосе 1000 Гц.

Покрытие вибропоглощающим композиционным полимерным материалом ВПМ-ЭД-20 на «шумных» воздуховодах в очистительном цехе также позволило снизить уровень шума у рабочего места на 21–22 дБ. Снижение уровня шума позволило значительно улучшить условия работы в вышеуказанных цехах и получить экономический эффект не только от снижения уровня шума, но и от улучшения качества волокна.

Разработанный вибропоглощающий композиционный полимерный материал ВПМ-ЭД-20 был нанесен для снижения шума и

вибрации центробежных вентиляторов. Испытание показало, что вибродемпфирующее покрытие снизило уровень шума до 24 дБ. Также получен положительный эффект при покрытии вибропоглощающим композиционным полимерным покрытием ВПМ-ЭД-16 «шумного воздуховода». Причем покрытие вибропоглощающей композиционной части с повышенной ударной прочностью ВПМ-ЭИС-1 внутренней поверхности колена воздуховода позволило в 1,5–2 раза повысить его долговечность.

Выводы

Показано, что с увеличением содержания резинового порошка логарифмический декремент композиций сначала увеличивается (до 40 мас.ч.), затем снижается. Это обусловлено, по-видимому, некоторым ростом гибкости цепей связующего до 40 мас.ч. наполнителя.

Установлено, что эпоксидные полимеры имеют высокие адгезионно-прочностные свойства и хорошие вязкотекучие характеристики, а также технологичность, что позволяет получать эффективные вибропоглощающие композиционные полимерные материалы с введением в их состав органоминеральных ингредиентов.

Показано, что резиновый порошок, вводимый в эпоксидные полимеры в качестве наполнителя, оказывает пластифицирующее действие, и в результате этого снижается температура стеклования композиций и улучшаются их вибропоглощающие свойства.

Таким образом, варьированием вида, содержания и соотношения органоминеральных ингредиентов и эпоксидных компаундов можно разработать эффективные вибропоглощающие КПП с соответствующими адгезионно-прочностными свойствами для применения в рабочих органах машин и механизмов, способствующие повышению их работоспособности и эффективности и снижению уровня шума в производственных помещениях.

Литература

- Негматов С.С., Пак И.И. Демпфирующие свойства полимерных материалов и покрытий на их основе. УзИИИТИ, Ташкент, 1974. 16 с.
- Негматов С.С., Пак И.И. Применение полимерных композиционных покрытий в хлопкоуборочной машине. В сб. научных трудов ТашПИ. «Сельхозмашины», вып. 329. Ташкент, 1982, с. 125–127.
- Писаренко Г.С. Рассеяние энергии при механических колебаниях. Киев, Изд-во АН УССР, 1962.
- Jose J.P., Thomas S., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.S. Polymer Composites. Volume 1. Wiley; Weinheim, Germany: 2012. Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites state of the art, new challenges, and opportunities. – pp. 3–16.
- Симонов-Емельянов И.Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулзев // Пластические массы, 1989, №1, с. 19–22.
- Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под. ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 «Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс» / Симонов-Емельянов И.Д. – СПб.: Профессия. – 2009. – с. 314–354.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов. // Пластические массы, 2015, №9–10, с. 29–36.
- Симонов-Емельянов И.Д. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками. / Апекусов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы, 2012, №5, с. 52–57.
- Симонов-Емельянов И.Д. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. / Апекусов Н.В., Трофимов А.Н., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Петров О.О., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. – 2012, №6, с. 7–13.
- Чернин И.З., Сметов Ф.М., Жердаев Ю.М. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 232 с.
- Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова Думка, 1990. – 200 с.
- Красовский А.Н., Новиков Д.В., Крашенинников В.А., Плоский А.Б. и др. Кластерная модель агрегации эпоксидных олигомеров в растворах и структура покрытий на основе эпоксидных и эпоксифенольных смол. // ЖХП. 2001, Т. 74, вып. 1, с. 124–134.
- Рассоха А.Н. Реологические свойства растворов фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров // Интеграції технології та енергозбереження, 2014, №1, с. 63–72.
- Ениколопов Н.С., Непомнящий А.И., Краснокутский В.И., Куракин Л.Н., Аюпан Л.Я., Негматов С.С., Маткаримов С.Х., Поливанов В.А., Шерстнев П.П., Павлов В.П. Способ получения порошка из каучука и продуктов его вулканизации. Патент №31249. Лондон, Англия, 1984; патент №4607796 Вашингтон, США, 1986.
- Негматов С.С., Умаров М.А., Маткаримов С.Х., Назирбеков Р.Х., Кобелов И.А. О возможности применения измельченных отходов резино-технических изделий в композиционных резинах. // Уз.хим. журнал, 1986, №2, с. 59.
- Вибродемпфирующий материал NOISEBUSTER [Электронный ресурс] / NOISEBUSTER, 2015. URL: <http://www.noisebuster-msk.ru/>. (Дата обращения: 15.03.2015).
- Пат. 2188214 Российская Федерация, МПК7 C08L95/00, B32B11/02, B60R13/08.
- Пат. 2235106 Российская Федерация, МПК7 C08L95/00, C08L23/22, C08L91/00, C08L93/00, C08K3/04, C08K7/18.
- Пат. 2285023 Российская Федерация, МПК C08L75/08 B32B27/40. Полимерная вибропоглощающая композиция и слоистый вибропоглощающий материал на ее основе / Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Ананьев В.К. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» – № 2005103140/04; заявл. 09.02.05; опубл. 10.10.06, Бюл. №8. – 8 с.
- Пат. 2368630 Российская Федерация, МПК C08L95/00, C08K3/26. Виброшумопоглощающий листовый материал / Литус А.А., Синицына И.Н., и др.; заявитель и патентообладатель Саратовский гос. тех. ун-в. – № 2008112756/04; заявл. 02.04.08; опубл. 27.09.09, Бюл. № 27. 7 с.
- Пат. 2375398 Российская Федерация, МПК C09D131/04. Вибропоглощающая мастика / Родионов А.Г., Волков В.Н., Капцан А.С.; заявитель и патентообладатель Родионов А.Г., Волков В.Н., Капцан А.С. – № 2007148964/04; заявл. 25.12.2007; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34. 14 с.
- Пат. 2408637 Российская Федерация, МПК C09D131/04. Вибропоглощающая мастика / Родионов А.Г., Корсаков В.Г., Дякин П.В., и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» – № 2009120256/05; заявл. 27.05.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. №1. 8 с.
- Пат. 2456178 Российская Федерация, МПК B60R 13/08 B32B 11/00 B32B 25/00. Теплоизолирующий и вибропоглощающий листовый материал / Борисов И.Е., Пронин Р.А., Дерябин А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ООО «СГМ».
- Пат. на пол. модель RU 134170 U1 Российская Федерация, МПК C08L23/22, C09D117/00, B32B7/02, F16F15/02. Вибродемпфирующий блок / Воскун М.Д., Здорикова Г.А. и др.; заявитель ООО «Автопластик». – № 2013134657/04; заявл. 23.07.13; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31. 1 с.
- ISO 527-1:2012 Plastics-Determination of Tensile Properties – Part 1: General Principles. ISO; Geneva, Switzerland: 2012.
- Пак И.И., Негматов С.С. Экспериментальная установка для изучения демпфирующих свойств конструкционных пластмасс. В сб. материалов по итогам научно-исследовательских работ химико-технологического факультета ТашПИ за 1970 г., вып. №74, сер. хим., Ташкент, 1971.

Исследование физико-механических свойств полимерных материалов после поверхностного деформирования заготовок

Investigation of the physical and mechanical properties of polymeric materials after blanks surface deformation

О.Ю. ЕРЕНКОВ, С.П. ИСАЕВ, И.Я. ЛОПУШАНСКИЙ

O.YU. ERENKOV, S.P. ISAEV, I.YA. LOPUSHANSKIY

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk

ivan-029.90@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования влияния поверхностного деформирования полимерных материалов, как индивидуальной операции, так и в сочетании с последующим точением заготовок, на некоторые их эксплуатационные характеристики. Экспериментально доказано, что предварительное обкатывание заготовок не приводит к снижению эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Ключевые слова: полимерные материалы, поверхностное деформирование, точение, прочность, твердость, влагопоглощение

The results of an experimental study of the effect of surface deformation of polymeric materials, both as an individual operation and in combination with subsequent turning of workpieces, on some of operational characteristics of these materials are presented. It is experimentally proved that preliminary surface deformation does not reduce the performance of polymeric materials.

Keywords: polymeric materials, surface deformation, turning, strength, hardness, water absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-37-39

Введение

В связи с большой ролью пластмасс как конструкционных материалов вопросы их обработки приобретают исключительно большое значение. В настоящее время известны, например [1, 2, 3, 4], оригинальные способы обработки деталей из пластмасс, сущность которых заключается в направленном изменении свойств обрабатываемого материала в зоне резания с целью обеспечения благоприятных условий для получения обработанной поверхности высокого качества.

В данной работе, рассматривая обработку режущим инструментом как разновидность процесса управляемого разрушения твердого полимерного материала и на основе положений термофлуктуационной теории разрушения [5], представлен новый способ токарной обработки полимерных материалов [6].

Сущность способа заключается в том, что заготовку из полимерного материала, предназначенную для токарной обработки, предварительно подвергают поверхностному деформированию путем обкатывания. Во время деформирования происходит разрушение части химических связей полимера, что способствует интенсивному образованию микротрещин в структуре материала, т.е. имеет место явление технологического охрупчивания поверхностного слоя заготовки. Такой эффект приводит к снижению силы резания при последующем взаимодействии поверхностного слоя материала с режущим инструментом, так как облегчается процесс деформирования срезаемого слоя за счет образования зоны предразрушения. При этом магистральная трещина приобретает более устойчивое направление развития вдоль линии среза, что является предпосылкой снижения шероховатости обработанной поверхности, так как снижается вероятность образования вырывов, сколов и подобных дефектов обрабатываемого резанием материала.

Эффективность разработанного способа с точки зрения обеспечения высокого качества обработанной поверхности детали из полимерных материалов доказана исследованиями, подробно изложенными в [7, 8]. Однако характер взаимосвязи между параметрами обкатывания, точения и эксплуатационными свойствами

деталей из полимерных материалов в настоящее время не исследован. Результаты таких исследований имеют практический интерес, так как смогут позволить ответить на вопрос о целесообразности обработки заготовок из пластмасс методом предварительного обкатывания с точки зрения работоспособности и надежности эксплуатируемых впоследствии деталей.

Цель данной работы – экспериментальное исследование эксплуатационных свойств полимерных материалов после поверхностного деформирования заготовок путем обкатывания, как индивидуальной операции, так и в сочетании с последующим точением заготовок.

Методика проведения эксперимента

В качестве исследуемых материалов выбраны представители термореактивных и термопластичных пластмасс, детали и изделия из которых широко применяются в машиностроении: текстолит ПТК, гетинакс 1, капролон В, фторопласт-4.

В процессе экспериментальных исследований оценивались следующие характеристики указанных материалов: прочность при одноосном растяжении, твердость и способность полимеров к водопоглощению.

Для проведения таких исследований применялись: испытательная машина WDW-50E, использование которой позволяет обеспечить высокую точность экспериментов, возможность реализации нескольких видов механического нагружения образцов, произвести обработку данных за счет собственного математического обеспечения в реальном масштабе времени; твердомер для измерения твердости по методу Бринелля; набор лабораторного оборудования для исследования водопоглощения в соответствии с ГОСТ 4650-80.

Экспериментальные исследования реализовывались в следующей последовательности. Изначально проводили исследование влияния операции обкатывания заготовок на их прочность, при этом исследовались исходные заготовки, заготовки после обкатывания с усилием 3 кН, а также заготовки, которые после обкатывания с усилием 3 кН подвергались токарной обработке.

Затем исследовали влияние операции обкатывания заготовок на их твердость, при этом исследовались исходные заготовки, заготовки после обкатывания с усилиями от 1 до 3 кН, а также заготовки, которые после обкатывания с усилием 1 кН подвергались токарной обработке.

На завершающей стадии экспериментов исследовали влияние операции обкатывания заготовок на их водопоглощение, при этом исследовались образцы в форме диска диаметром (50 ± 1) мм и толщиной $(3,0 \pm 0,2)$ мм, которые вырезались из исходных заготовок, заготовок после обкатывания с усилием обкатывания $P_{\text{ПД}} = 3$ кН, а также заготовки, которые после обкатывания с усилием обкатывания 1 кН подвергались токарной обработке.

Рекомендации по выбору инструментального материала, геометрии режущей части инструмента и усилия обкатывания для конкретных видов пластмасс приведены в [7, 8].

Результаты экспериментальных исследований

Результаты первого этапа экспериментальных исследований на примере текстолита представлены на рис. 1.

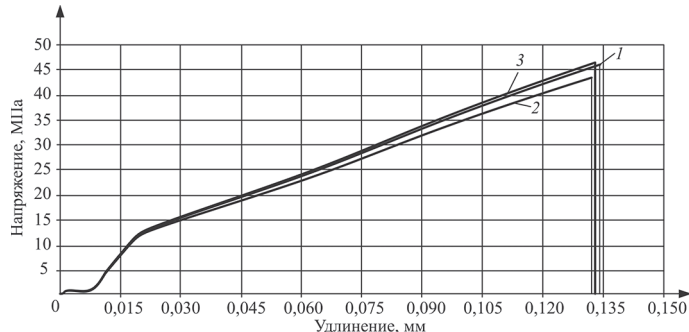


Рис. 1. Диаграмма нагружения текстолита: 1 – исходная заготовка; 2 – после обкатывания силой 3 кН; 3 – обработанная точением после обкатывания силой 3 кН.

Анализ представленных данных показывает, что после обкатывания заготовки с усилием 3 кН прочность материала снижается по сравнению с прочностью материала исходной заготовки, о чем свидетельствует более низкое значение разрывного напряжения. Уменьшение предела прочности материала приблизительно на 10% объясняется тем, что происходит разупрочнение поверхностного слоя материала за счет появления микротрещин и образования зон пластической деформации в вершинах трещин. Как было ранее указано [4, 5], в этих зонах часть связей полимера нагружена, часть разорвана. Прочность материала заготовки, которая подвергалась обкатыванию с усилием 3 кН и последующей токарной обработке, практически равна прочности исходного материала. Такой эффект можно объяснить тем, что при токарной обработке происходит удаление дефектного, охрупченного обкатыванием поверхностного слоя, вносящего определяющий вклад в снижение прочности материала.

Аналогичный характер изменения прочности наблюдается при испытаниях капролона, гетинакса и фторопласта: снижение прочности указанных материалов после обкатывания происходит в пределах 9–12%, а после токарной обработки прочность фактически равняется исходной.

На рис. 2 представлены результаты исследования изменения твердости материала на примере текстолита и капролона.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что твердость материала находится в прямой зависимости от величины усилия обкатывания заготовки, с его увеличением твердость снижается. Для всех исследуемых материалов имеет место снижение твердости до 20% в случае обкатывания заготовок по сравнению с твердостью исходного материала. После токарной обработки заготовок, подвергшихся предварительному обкатыванию, твердость обработанной поверхности практически соответствует твердости исходного материала. Такие факты также объясняются эффектом технологического разупрочнения поверхностного слоя при поверхностном деформировании заготовки путем обкатывания.

Результаты третьего этапа экспериментальных исследований на примере текстолита и капролона представлены на рисунках 3, 4, 5.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что водопоглощение у материалов, полученных точением и точением после

применения предварительного обкатывания, одинаковое. Увеличение водопоглощения материалами, полученными предварительным обкатыванием с усилием обкатывания $P = 3$ кН без точения, объясняется тем, что происходит разупрочнение поверхностного слоя материала за счет появления микротрещин и зон пластической деформации в вершинах трещин.

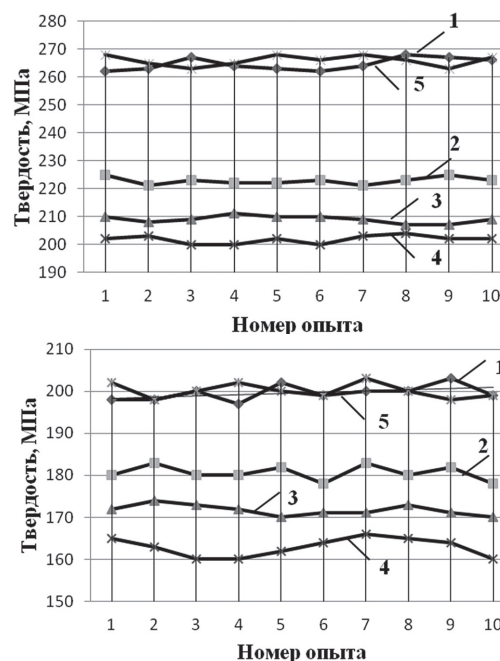


Рис. 2. Изменение твердости полимерных материалов: а) текстолит; б) капролон. 1 – исходная заготовка; 2 – после обкатывания силой 1 кН; 3 – после обкатывания с усилием 2 кН; 4 – после обкатывания с усилием 3 кН; 5 – после обкатывания с усилием 3 кН и последующего точения.

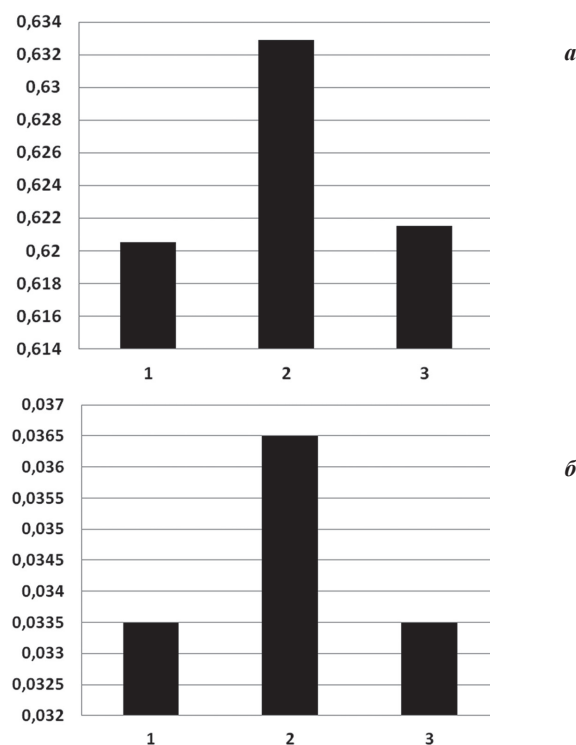


Рис. 3. Среднее значение массы воды, поглощенной материалом: а) текстолит; б) капролон; 1 – исходная заготовка; 2 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН; 3 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН и последующим точением.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для обоих материалов характер изменения исследованных параметров водопоглощения одинаковый. Обкатывание заготовок способствует значительному росту всех параметров водопоглощения, что объясняется наличием в структуре материала большого количества микротрещин, благодаря которым реализуется диффузионный механизм внедрения воды в объем материала. Аналогичный характер изменения параметров водопоглощения имеет место при

испытаниях фторопласта и гетинакса. Однако после токарной обработки заготовок из исследуемых материалов параметры обработанной поверхности практически идентичны параметрам исходной поверхности.

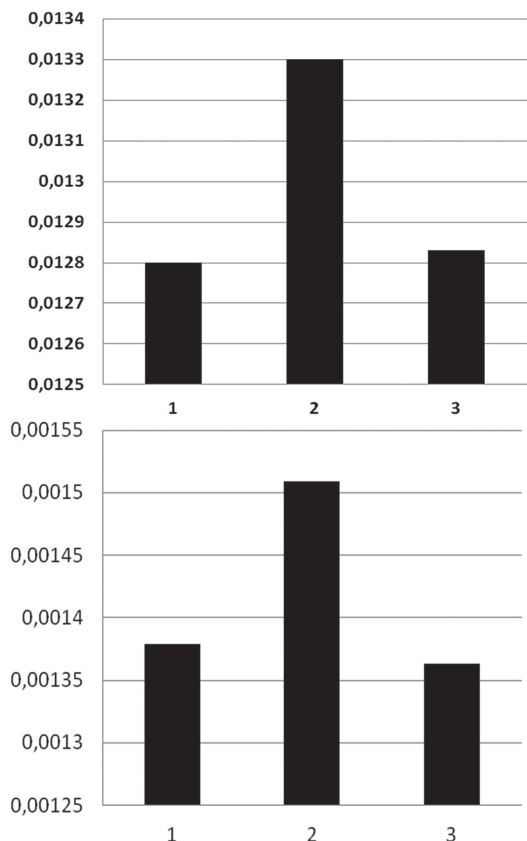


Рис. 4. Среднее значение массы воды, поглощенной на единицу поверхности: а) текстолит; б) капролон. 1 – исходная заготовка; 2 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН; 3 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН и последующим точением.

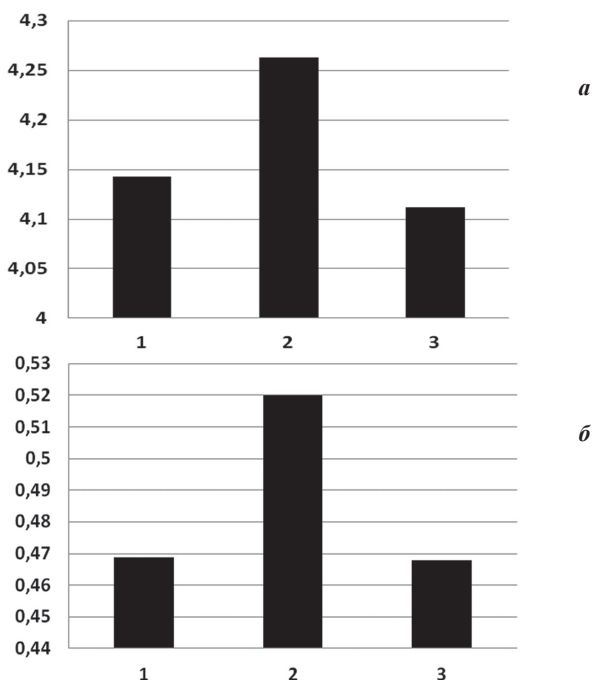


Рис. 5. Среднее значение массовой доли воды: а) текстолит; б) капролон. 1 – исходная заготовка; 2 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН; 3 – заготовка после обкатывания с усилием 3 кН и последующим точением.

Выводы

Включение в технологический процесс механической обработки полимерных материалов операции предварительного обкатывания заготовок является целесообразным, так как ранее проведенными исследованиями [7, 8] установлено, что применение предварительного обкатывания заготовок приводит к снижению шероховатости обработанной впоследствии точением поверхности деталей, а в данной работе экспериментальным путем доказано, что снижения эксплуатационных характеристик материалов и, соответственно, работоспособности и надежности деталей не происходит.

Литература

1. Еренков О.Ю. Повышение эффективности обрабатываемости заготовок из пластмасс// Пластические массы. 2006. № 6. С. 52–55.
2. Еренков О.Ю. Химико-механические способы обработки полимерных материалов резанием// Пластические массы. 2008. №1. С. 49–52.
3. Еренков О.Ю. Влияние обработки заготовок из полимерных материалов поверхностно-активными веществами на качество их механической обработки/О.Ю. Еренков// Пластические массы. 2017. №1–2. С. 62–64.
4. Еренков О.Ю. Новый подход к высокопроизводительной механической обработке термопластов резанием/О.Ю. Еренков// Пластические массы. 2017. №5–6. С. 53–55.
5. Карташов Э.М. Структурно – статистическая кинетика разрушения полимеров/ Э.М. Карташов, Б. Цой, В.В. Шевелев. – М.: Химия, 2002.
6. Патент №2497670 Российская федерация, (51) МПК В 29 С 37/00. Способ обработки заготовок из капролона / О.Ю. Еренков, С.О. Еренков, А.П. Богачев. – № 2012111287/05; заявл. 23.03.2012; Оpubл. 10.11.2013, Бюл. № 31.
7. Еренков О.Ю. Исследование нового способа токарной обработки термопластов на основе предварительного обкатывания заготовок/О.Ю. Еренков, А.П. Богачев, Е.В. Яворская// Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2016. №11. – С.24–28.
8. Еренков О.Ю. Токарная обработка полимерных материалов с предварительным поверхностным деформированием заготовок/ О.Ю.Еренков, А.С. Верещагина, Е.Г. Кравченко// Вестник машиностроения. 2016. №2. С. 80–82.

Методы изготовления полимерной упаковки для пищевых продуктов (обзор)

Methods of manufacturing polymer packaging for foodstuffs (overview)

И.Ю. УХАРЦЕВА², Е.А. ЦВЕТКОВА¹, В.А. ГОЛЬДАДЕ^{1,3}

I.YU. UKHARTSEVA², E.A. TSVETKOVA¹, V.A. GOLDADE^{1,3}

¹ ГНУ Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь

² УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», Гомель, Беларусь

³ УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

¹ V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS of Belarus, Gomel, Belarus

² Belarusian Trade and Economic University of Consumer Cooperation, Gomel, Belarus

³ Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus

tsvetkova@tut.by

Представлен краткий обзор основных методов, схем и оборудования для изготовления полимерной упаковки для пищевых продуктов, отмечены их преимущества и недостатки. Охарактеризованы материалы, используемые при производстве упаковок различного назначения, от однослойных до многослойных и комбинированных.

Ключевые слова: полимерная упаковка, экструзия, литье, ламинирование, многослойная пленка, комбинированная упаковка

A brief overview of the main methods, schemes and equipment for production of polymer packaging for food products is presented, their advantages and disadvantages are noted. The materials used in the production of packages for various purposes from single-layer to multi-layer and combined are described.

Keywords: polymer packaging, extrusion, casting, lamination, multi-layer film, combined packaging

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-40-48

Введение

Полимерная упаковка прочно вошла в нашу жизнь как непреходящий атрибут высокотехнологичного уклада современного общества. Успешное развитие упаковочных полимерных материалов для длительного хранения продуктов питания в пищевой промышленности обусловлено доступностью полимеров, а их производство — сравнительно недорогими и высокоэффективными технологиями. По мере появления новейших разработок в области упаковывания продуктов питания пищевая промышленность выходит на новый качественный уровень.

Производство и потребление полимерной упаковки растет высокими темпами, и связано это с рядом ее серьезных преимуществ, таких как:

- прочность (тара, сделанная из пластмассы, ударопрочная, что обеспечивает надежное хранение и перевозку);
- влагостойкость (в отличие от бумаги и картона она не боится воды);
- легкость (что существенно снижает стоимость транспортировки грузов в полимерной упаковке);
- высокая технологичность (изготовление такой упаковки гораздо экономичнее, чем выпуск тары из других материалов).

Однако у этого вида упаковки имеются и некоторые недостатки:

- старение под действием кислорода воздуха, агрессивных сред, солнечного света (фотостарение);
- появление постороннего запаха у продукции от некоторых видов упаковок;
- возможность миграции органических соединений в продукт (например, из ПВХ, полистирола и др.).

Все эти недостатки достаточно легко преодолеваются путем использования специальных технологических приемов. Но одна проблема, возникшая в нынешнем столетии, требует особого внимания, это — экологическая безопасность.

Подсчитано, что 36% пластика, производимых в мире, — одноразовая упаковка, и 96% такой упаковки отправляется на свалку уже в первый год своей жизни. На западе большая часть полимерных

отходов подвергается переработке, а полученное в ее результате сырье используется в процессе производства новых упаковочных материалов. Этот замкнутый цикл позволяет снизить загрязнение окружающей среды, существенно уменьшить площадь свалок. По своим свойствам качественно переработанные полимеры немногим уступают первичному сырью, при этом они существенно дешевле, что, соответственно, снижает и себестоимость выпускаемой продукции [1].

В Евросоюзе с 2021 года вводится запрет на использование одноразовой пластиковой посуды (тарелок, вилок, ножей, соломинок, контейнеров для еды), а также тонких пластиковых пакетов и мешков [2]. Однако, по оценке экспертов, полный запрет на использование гибкой полимерной упаковки (включая пакеты и пленки) не приведет к благоприятным экологическим, экономическим и социальным последствиям [3]. Так, например, введение в России запрета на полимерную упаковку приведет к росту цен на мясо и рыбу, молочные продукты, бакалею и хлебобулочные изделия [4].

В Беларуси на законодательном уровне планируется ввести ограничение на производство и использование одноразовой посуды и упаковки. Беларусь вышла с предложением при рассмотрении технических регламентов в Евразийском экономическом союзе запретить использование одноразовой упаковки из неперерабатываемых материалов — полимерных пленок. Сейчас это предложение обсуждается [5]. Правительство Беларуси готовит пакет документов, нацеленных на замещение полимерной тары экологичной упаковкой. Однако процесс этот, судя по всему, по экономическим причинам затянется на годы, хотя по отдельным видам упаковки возможны и революционные изменения [6].

Все вышесказанное свидетельствует о том, что производство и потребление полимерной упаковки еще на многие годы сохранится в пищевой и перерабатывающей промышленности. Поэтому в настоящем обзоре рассмотрены основные современные методы, схемы и оборудование, применяемые при изготовлении полимерной упаковки для пищевых продуктов.

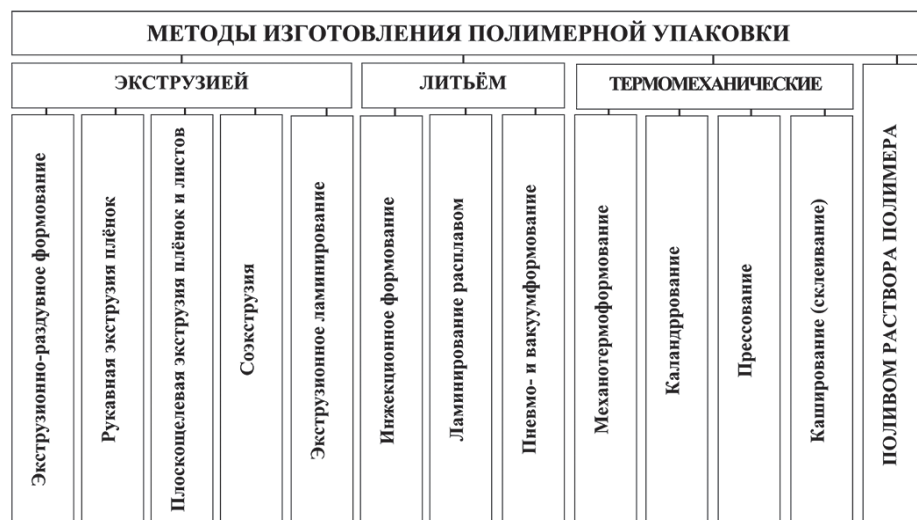


Рис. 1. Классификация методов изготовления полимерной тары и упаковки.

Широкая номенклатура полимерных (и композиционных на основе полимеров) материалов предполагает возможность реализации многочисленных технологических методов получения упаковочных материалов с различными структурой, свойствами и назначением. На рис. 1 представлена классификация основных технологических методов производства тары и упаковки для пищевых продуктов (данные для рисунка взяты из различных источников [7–9]).

Базовые технологии изготовления полимерных пленок

К традиционным промышленным способам изготовления полимерных пленок относятся: формование из расплавов – экструзия, каландрование, прессование, а также полив из растворов и латексов полимеров [10, 11].

Метод экструзии наиболее распространен в производстве пленок из термопластов. Условием его реализации является устойчивость полимерного материала к термоокислительной деструкции при переходе в вязко-текучее состояние. Пленки получают с помощью экструдеров, снабженных головками с кольцевой или плоской щелями.

Различают два основных метода экструзии пленки: экструзия с раздувом рукава (рукавная экструзия) и плоскощелевая экструзия. Первый метод позволяет получить пленочный рукав, который может быть сложен или разрезан, а по второму методу получают плоскую пленку. Агрегат для экструзии пленки включает в себя экструдер, снабженный соответствующей головкой (фильерой), узел охлаждения расплавленной пленки, тянущий механизм и наматывающее устройство. Для разных методов экструзии используют различные конструкции экструзионных головок и типы охлаждения пленки.

Метод рукавной экструзии состоит в выдавливании полимерного расплава в виде рукавной заготовки через кольцевую щель экструзионной головки, пневматическом раздуве рукава, его складывании и отводе в вертикальном или горизонтальном направлениях (рис. 2). Этот метод прост и экономичен, он позволяет получать двухосно-ориентированные пленки с хорошими физико-механическими характеристиками, а также пригоден для изготовления многослойных пленочных материалов созекструзией [12].

Экструзия рукавных пленок – весьма сложный процесс, с которым связано множество проблем при производстве пленки высокого качества. Производство пленки становится более экономичным при увеличении производительности процесса. Однако лимитирующим фактором здесь является скорость охлаждения рукава. При увеличении скорости экструзии линия стеклования полимера поднимается вверх, что ведет, в свою очередь, к нестабильности рукава. Увеличение потока охлаждающего воздуха позволяет снизить высоту линии стеклования, но и этот прием ограничен в своем применении, так как слишком высокая скорость потока воздуха, подаваемого на охлаждение, вызывает деформацию рукава. Среди возможных дефектов можно назвать, прежде всего, разнотолщинность (которая приводит к неравномерной вытяжке пленки тянущими валами), поверхностные дефекты (такие как огрубление поверхности экструдата, вызванное либо недостаточным прогревом материала, либо слишком интенсивным сдвиговым течением

полимера в зоне формирующей щели головки экструдера), а также мутность и складки. Пульсации при работе экструдера, сквозняки в области вытяжки, непараллельность тянущего и прижимного валов, неравномерное усилие прижима прижимного вала к тянущему валу также приводят к появлению нежелательных эффектов [13].

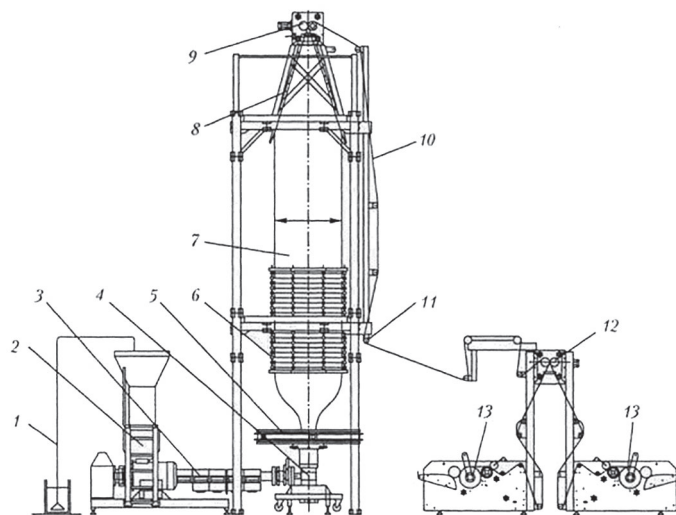


Рис. 2. Технологическая схема установки для производства пленки рукавным методом с приемкой рукава вверх: 1 – пневмозагрузчик; 2 – бункер; 3 – экструдер; 4 – формирующая головка; 5 – охлаждающее устройство; 6 – кольцевой бандаж; 7 – рукав пленки; 8 – складывающие щетки; 9 – тянущее устройство; 10 – полотно пленки; 11 – центрирующие валки; 12 – режущее устройство; 13 – намотчик [12].

Метод плоскощелевой экструзии предусматривает резкое охлаждение расплава, выходящего через отверстие головки, на холодных валках или с помощью водяной бани. Этим методом перерабатывают в пленки преимущественно кристаллические полимеры. Его применяют для получения с высокой производительностью изотропных высокопрозрачных и равнотолщинных пленок. Одно- и двухосное растяжение пленок требует применения специальных устройств. Плоскощелевая экструзия является удобным способом формирования многослойных и комбинированных пленочных материалов.

Процесс производства пленки щелевым методом состоит из следующих технологических операций: плавление гранул и гомогенизация расплава; формование полотна; охлаждение пленки; ориентация пленки; намотка и упаковка пленки. Кроме перечисленных операций, может проводиться также предварительная обработка сырья (сушка, окрашивание, подогрев гранул) перед загрузкой его в бункер экструдера [14, 15].

Существуют две основные технологические схемы плоскощелевой экструзии: с охлаждением пленки на воздухе (рис. 3) и с охлаждением пленки в воде (рис. 4).

Недостатками метода являются невозможность изготовления пленок большой ширины и наличие большого количества отходов из-за обрезки утолщенных краев полотна.

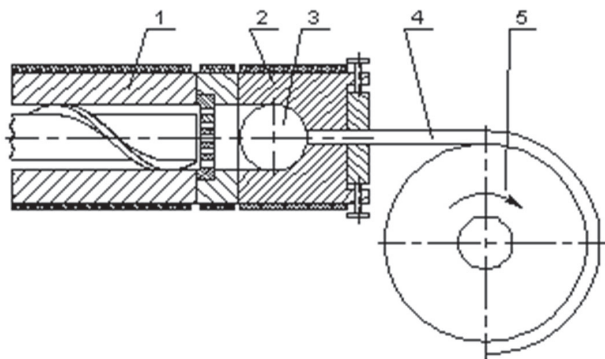


Рис. 3. Схема плоскощелевой экструзии с охлаждением пленки на воздухе: 1 – экструдер; 2 – плоскощелевая головка; 3 – коллектор расплава; 4 – пленочный лист; 5 – охлаждаемый барабан [14].

Плоскощелевая экструзия является удобным способом формирования многослойных и комбинированных пленочных материалов.

Развитие экструзионных методов идет по направлениям совершенствования оборудования и оснастки; разработки новых композиций с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами; совершенствования методов контроля и управления.

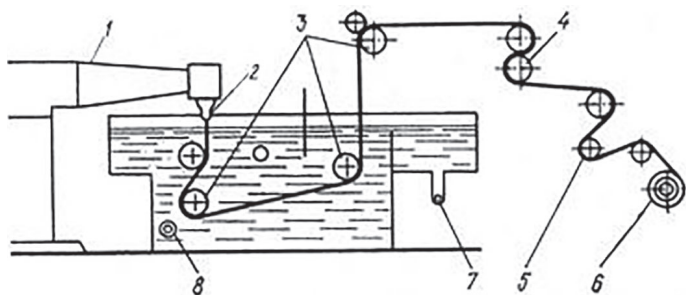


Рис. 4. Схема плоскощелевой экструзии с охлаждением пленки в воде: 1 – загрузочный бункер с гранулами ПЭТФ; 2 – экструдер с плоскощелевой головкой; 3, 4, 5 – система тянущих и направляющих валков; 6 – намоточное устройство; 7, 8 – патрубки подачи и отвода воды [14].

Каландрование – метод изготовления пленок путем непрерывного продавливания термопластичного материала через зазор между валками каландра [16]. Пластичная масса поступает в щель между двумя «питающими» валками и формируется в пленочную заготовку, которую затем калибруют, пропуская через остальные обогреваемые валки каландра. Толщину пленки определяет зазор, характерный для последней пары валков, а качество ее поверхности (блестящая, матовая, структурированная) – контактирование с подвергнутой соответствующей обработке поверхностью последнего валка. После выхода из каландра пленочный материал поступает на охлаждающие валки и сматывающее устройство.

Формование на каландре протекает в переходной области между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями полимера. Этим методом перерабатывают термопластичные материалы, обладающие широким температурным интервалом текучести и достаточной вязкостью расплава (например, ПВХ). В этом случае каландрование обеспечивает получение однородной, гладкой и равнотолщинной пленки, которая снимается с валков каландра без разрушения и растягивания [17].

Каландрование – энергоемкий процесс, требующий больших затрат энергии для продавливания пластической массы в зазор между валками, а также для создания высоких температур и давлений. Тем не менее, каландрованные пленки по качеству лучше, чем экструзионные.

Прессование используют для получения однослойных и комбинированных пленок. Заготовки пленок из порошковых полимерных композиций прессуют или вальцуют без нагревания, а затем спекают в печи. Прессованием с нагревом формируют, главным образом, комбинированные пленочные материалы. Метод прессования имеет ограниченное применение в производстве упаковки для пищевых продуктов из-за его низкой производительности и невысокого качества получаемых пленочных материалов.

Полив растворов полимеров на поверхность пленкообразующей подложки – старейшая промышленная технология получения полимерных пленок. Она до сих пор не утратила своего значения для

полимеров, температура вязкого течения которых находится ниже температуры термодеструкции (эфир целлюлозы, поливиниловый спирт, некоторые полиамиды и др.). Основными операциями этой технологии являются приготовление раствора полимера, его фильтрование, полив на гладкую поверхность движущейся бесконечной ленты или вращающегося барабана, формование пленки, сушка и обрезка. Формование происходит в процессе испарения летучего растворителя, коагуляции или химического превращения пленкообразующего полимера. Этим способом получают большинство промышленных целлофановых листов и фотографических пленок.

Типовая схема технологического процесса изготовления однослойной пленки поливом раствора пленкообразующего полимера показана на рис. 5.

Раствор полимера подают из щелевой головки 1 на движущуюся с постоянной скоростью бесконечную ленту 2, поверхность которой характеризуется малой адгезией к полимеру. Сформованную на ленте пленку подсушивают с помощью инфракрасных излучателей 3. Окончательное отвердевание и высушивание пленки происходит при ее контактировании с охлаждающими барабанами 4. Затем пленочное полотно центруют, обрезают его кромки с помощью устройства 5 и сматывают готовую пленку в рулон 6.

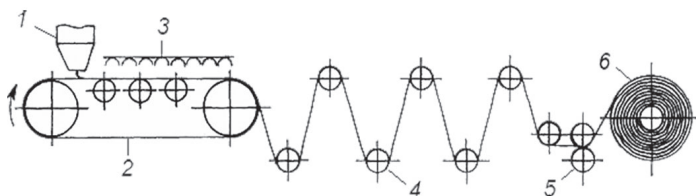


Рис. 5. Схема установки для изготовления полимерной пленки методом полива раствора полимера. Пояснения в тексте [17].

Метод изготовления пленок поливом из растворов полимеров достаточно производителен, но дорогостоящ и неэкологичен из-за необходимости использования огнеопасных и токсичных органических растворителей, рекуперация которых представляет собой отдельную технологическую операцию. Вместе с тем он обеспечивает «мягкий» температурный режим формования пленок и позволяет модифицировать их компонентами с низкой термической стойкостью.

Исходным материалом для получения пленок поливом могут служить полимерные пасты – пластизоли. Пленкообразование происходит в результате коагуляции золя и гелеобразования. Гель имеет значительные остаточные напряжения, которые уменьшают путем термообработки.

Технология получения пленок поливом полимерных латексов практически не отличается от описанной выше. Латексы – это водные коллоидные дисперсии полимеров. Размеры частиц дисперсной фазы могут изменяться от $10-10^3$ нм (в тонкодисперсных) до 2–3 мкм – в грубодисперсных латексах [18]. С позиций экологии и ресурсосбережения использование латексов при формовании пленок методом полива предпочтительнее, чем растворов полимеров.

Специфические методы изготовления полимерной упаковки

Метод литьевого (инжекционного) формования заключается в том, что исходный полимерный материал в виде гранул или порошка загружают в бункер литьевой машины, где он захватывается шнеком и транспортируется им вдоль оси обогреваемого цилиндра в его сопловую часть, переходя при этом из твердого состояния в состояние расплава. По мере накопления необходимого объема расплава полимера он впрыскивается за счет поступательного перемещения шнека через специальное сопло в сомкнутую охлаждаемую литьевую форму. Заполнивший полость формы расплав полимера удерживается в ней какое-то время под давлением и остывает. Далее литьевая форма раскрывается, готовое изделие удаляется из ее полости, а цикл формования повторяется. Для данной группы методов формообразования изделий характерны признаки как прессования, так и литья под давлением.

Преимущество метода по сравнению с другими методами формования изделий из полимеров состоит в высокой производительности, высоком уровне механизации и автоматизации реализуемого процесса, отсутствии этапа получения заготовки для формования

изделий, небольшом количестве отходов, возможности формования изделий с практически любым заданным распределением толщины стенок.

К недостаткам следует отнести невозможность формования полых изделий закрытого типа (бутылок, канистр и т.п.) и крупногабаритных изделий.

При *экструзионно-раздувном формовании* осуществляют пластификацию исходного полимерного материала в виде гранул или порошка вращающимся шнеком экструдера в его обогреваемом цилиндре с продавливанием через кольцевую экструзионную головку. Затем материал в виде рукавной заготовки попадает в пространство между разомкнутыми половинами охлаждаемой раздувной формы. По достижении заготовкой определенной длины полуформы смыкаются с захватом заготовки и последующим раздуванием сжатим газом, подаваемым в полость заготовки через раздувной ниппель. После охлаждения раздувные формы размыкаются, и готовое полое изделие снимают с раздувного ниппеля.

Преимуществами метода являются простота технологии и возможность полной автоматизации процесса формования, высокая производительность в сочетании с возможностью совмещения производства упаковки в одном потоке с производством упаковываемой продукции, ее расфасовкой, укупоркой, этикетированием и т.п., относительно невысокая стоимость технологического оборудования и формирующего инструмента.

Реализация метода экструзионно-раздувного формования протекает в два этапа, что является его недостатком, поскольку требует наличия двух типов формирующего инструмента (экструзионной головки для получения заготовки и раздувной формы). К недостаткам также можно отнести значительную разнотолщинность получаемых изделий и наличие технологических отходов. Этот метод применяют для производства выдувных полых изделий (банки, бутылки, канистры) и т.п.

На первой стадии процесса *инжекционно-раздувного формования* методом литьевого формования получают трубчатую заготовку (преформу), которую затем раздувают в полое изделие. Процесс можно осуществлять по двум технологическим схемам. Первая предусматривает раздувное формование полученных заготовок сразу, после стадии литьевого формования, по второй схеме – стадии получения заготовок и их раздувного формования в изделия осуществляются отдельно друг от друга.

Преимущество метода состоит в высокой степени механизации, автоматизации и производительности оборудования. Линии для раздувного формования полых изделий из инъекционных заготовок, выпускаемые фирмами Sidel firms (France), Krupp-Kau-teks (Germany), позволяют производить от нескольких сотен до нескольких десятков тысяч изделий в час.

К недостаткам метода можно отнести высокую стоимость основного технологического оборудования и формирующего инструмента, разнотолщинность производимых изделий, а также промышленное использование лишь одного материала – полиэтилентерефталата [9].

Метод пневмо- и вакуумформования полимерных изделий состоит в том, что закрепленная по контуру в зажимном устройстве и установленная над формирующей матрицей листовая или пленочная заготовка разогревается нагревательным устройством до определенной температуры, а затем под действием перепада давления, создаваемого между поверхностями заготовки, происходит ее формование в изделие. Известно много разновидностей данного метода, в которых перепад давлений обеспечивается различными способами. Наибольшее распространение получили два из них: создание избыточного пневматического давления над заготовкой и вакуумирование объема полости под ней. Метод реализуется на различных типах вакуумформовочных машин, установках для механо-пневмоформования и разного рода нестандартном оборудовании.

Преимущество метода состоит в возможности производства крупногабаритных изделий, простоте технологии, относительно невысокой стоимости основного оборудования и формирующего инструмента.

Недостатками являются невысокая производительность, наличие вспомогательных технологических операций (раскрой и вырезка заготовок для формования, механическая обработка готовых

изделий), зависимость от наличия исходных заготовок и достаточно большое количество технологических отходов [9].

Метод *механотермоформования* отличается от метода пневмо- и вакуумформования только тем, что формование изделия из плоской заготовки осуществляется за счет поступательного перемещения формирующего пуансона, вытягивающего предварительно нагретую устройством заготовку, закрепленную в зажимном устройстве. В качестве оборудования применяют вакуумформовочные машины, специальное штамповочное оборудование и линии производства изделий из рулонных материалов, обладающие высокой производительностью, что обеспечивает конкурентоспособность этого метода по отношению к литьевому формованию.

Недостатки метода обусловлены зависимостью от наличия листового или рулонного материала, относительно большим количеством отходов и разнотолщинностью получаемых изделий. Метод применяют для производства коробок, стаканчиков, лотков, корексов и др.

Новейшие технологии упаковки пищевых продуктов, в том числе вакуумная упаковка в модифицированной атмосфере или асептическая упаковка, требуют разработки упаковочных материалов, обладающих высокой барьерностью, устойчивостью сварных швов к повышенной температуре при тепловой обработке продуктов, возможности нанесения печати, различных покрытий, ламинирования, металлизации, созкструзии.

Улучшение свойств упаковочных материалов связано с требованиями обеспечения высокого качества упаковываемых продуктов, увеличения срока их годности, расширения ассортимента для повышения конкурентоспособности на рынке [19].

Для улучшения барьерных свойств материалов за счет образования сложной структуры и получения более красочной и информативной упаковки применяют *ламинирование*. Ламинирование заключается в соединении пленочных материалов на валковом оборудовании, когда на первую пленку-основу наносят расплавленную пленку и дублируют со вторым пленочным материалом через вальцы или каландр [20]. На рис. 6 представлена принципиальная схема получения двухслойных упаковочных материалов методом экструзионного ламинирования. Например, путем ламинирования нескольких слоев пластика и фольги получают пакеты типа дой-пак.

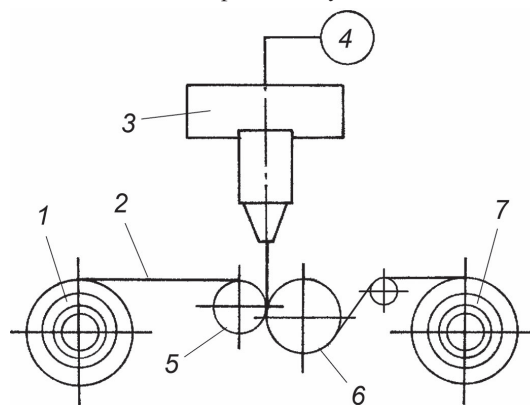


Рис. 6. Схема получения двухслойных пленочных материалов методом экструзионного ламинирования: 1 – размоточное устройство; 2 – пленка-основа; 3 – экструдер с шелевой головкой; 4 – полимерная композиция; 5 – прижимной валик; 6 – охлаждающий вал; 7 – намоточное устройство [20].

К основным способам ламинирования относят «сухую», «мокрую» и бессольвентную ламинацию [21]. В системе «сухого» ламинирования (рис. 7) чаще всего используют двухкомпонентные полиуретановые клеи с растворителем. Полимеризация полиуретана начинается после смешивания составных частей, например, полиэфирного с изоциановым, и усиливается во время испарения растворителя в туннельной сушилке. Ускорения полимеризации, а значит, увеличения стойкости соединения слоев ламината, добиваются путем подогрева ламинирующего цилиндра. Технология «сухого» ламинирования с растворителем традиционно используется в производстве ламинатов, являющихся соединением пластмассовых пленок, например: ПА/ПЭВД, ПЭТ/ПЭВД, в том числе в виде металлизированных пленок, а также полимерных пленок с алюминиевой фольгой.

Для упаковки пищевых продуктов метод используется ограниченно из-за возможного недостаточного испарения растворителя и его миграции, а также применения пористых материалов и высоких энергозатрат.

При «мокром» ламинировании (рис. 8) удаление растворителя, например, воды из клея, происходит в туннельной сушилке после соединения слоев. Необходимым условием является применение в качестве одного из слоев бумаги, образующей пористый слой, позволяющий воде испаряться. Для «мокрого» ламинирования используют как крахмальные, так и синтетические клеи. Эту систему применяют чаще всего для ламинирования алюминиевой фольги различными видами бумаги или картона. Двухслойные ламинаты алюминиевой фольги с бумагой обычно используют для последующего экструзионного покрытия ПЭ.

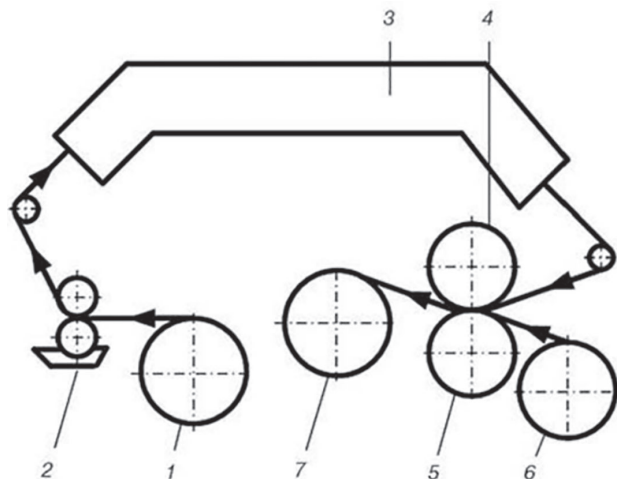


Рис. 7. Схема сухого ламинирования с растворителем: 1 – «несущая» пленка для нанесения клея; 2 – нанесение клея; 3 – туннельная сушилка; 4, 5 – ламинирующие цилиндры; 6 – комплементарная пленка; 7 – готовый ламинат [21].

Отсутствие токсических веществ позволяет использовать этот метод в производстве ламинированной упаковки для пищевой промышленности. К недостаткам метода относят его низкую универсальность и необходимость наличия дополнительной секции размотки фольги [19, 21].

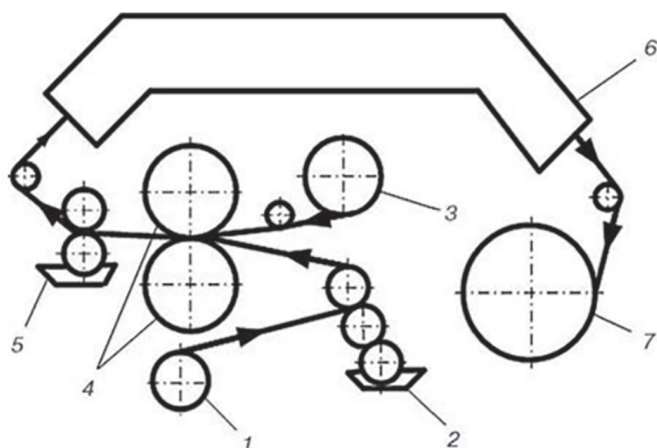


Рис. 8. Схема «мокрого» ламинирования: 1 – исходная пленка; 2 – ванна для нанесения клея; 3 – бумажная лента; 4 – ламинирующие цилиндры; 5 – ванна для нанесения защитного покрытия, например, на алюминиевую фольгу; 6 – туннельная сушилка; 7 – готовый ламинат [21].

Бессольвентная ламинация, или ламинирование без растворителя, это самый современный, универсальный и распространенный способ изготовления гибкой упаковки с ламинацией. При этой технологии (рис. 9) одно- или двухкомпонентный клей, чаще всего полиуретановый, наносят в слегка подогретом состоянии равномерно с граматурой слоя около 1 г/м². Стальной вал 1 и обрешиненный вал 2 забирают клей из емкости 8. Вал 2 и стальной вал 3 устанавливают предварительную граматуру слоя клея, а затем вал 3 и обрешиненный вал 4 – точную граматуру. Пленка 9 с нанесенным на нее слоем клея попадает вместе с комплементарной пленкой 10 в систему валов 5–7, в которых происходит ее ламинирование и выход готового продукта 11.

Ламинирование без растворителя отличается высокой производительностью, низкими эксплуатационными расходами, отсутствием миграции растворителя, исключением туннельной сушилки, необходимой как при «мокром», так и при «сухом» способе ламинирования, и существенной экономией энергии. Однако присутствуют необходимость в длительной сушке (до 36 часов) и ограничения по использованию упаковки в условиях высоких температур, например, при стерилизации.

Бессольвентную ламинацию широко применяют при взаимном ламинировании пленки ориентированного полипропилена, в том числе с участием металлизированных пленок. Развитие этой технологии усовершенствовало межслойную печать, отличающуюся эстетическими (видимая сквозь слой пленки печать обладает значительным блеском), функциональными (печатный текст не стирается), а также гигиеническими (отсутствует угроза непосредственного контакта упаковываемого продукта с типографской краской) свойствами [21].

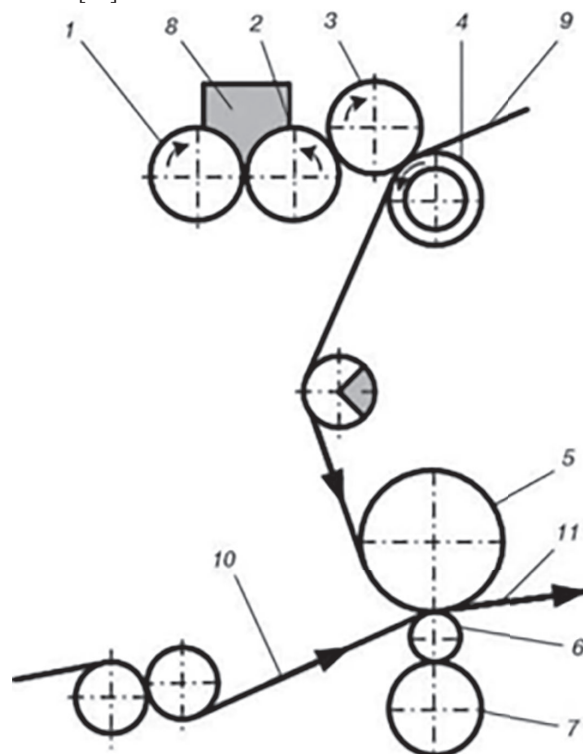


Рис. 9. Схема ламинирования без растворителя (пояснения в тексте) [21].

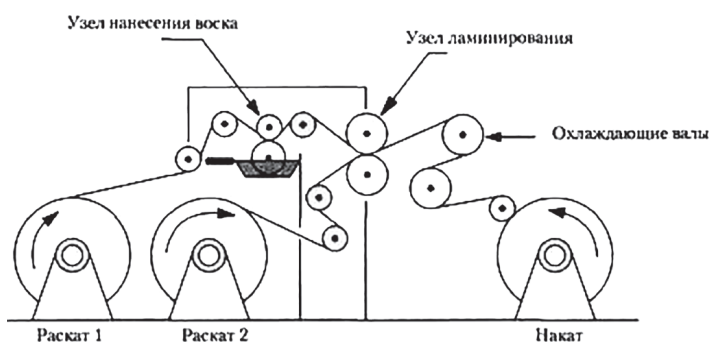


Рис. 10. Схема ламинирования воском [22].

Ламинирование с использованием расплавов осуществляют путем нанесения между соединяемыми слоями расплавленных смесей воска и полимера, обычно сополимера этилена с винилацетатом или соответствующего воска (рис. 10) [22]. Воск используют как адгезивный слой с барьерными свойствами по отношению к воде, водяному пару, газам и запахам. Расплавленную массу с помощью вала наносят на один из слоев, который соединяется с другой лентой материала при использовании сжимающих валов. Эту систему ламинирования применяют, главным образом, для соединения алюминиевой фольги с различными видами бумаги. Например, алюминиевая фольга/воск/жиронепроницаемая бумага (в качестве упаковки для сливочного масла с возможностью нанесения печати и рельефного

тиснения) или алюминиевая фольга/воск/тонкая бумага. Стойкость слоев к отрыву в этой системе значительно ниже по сравнению с прочими системами ламинирования. Этим методом можно получать двух- или трехслойные пленки с использованием одного или двух экструдеров, либо специальных наносных головок.

Ниже приведены примеры ламинатов, используемых для изготовления упаковки [22]: ВОРР + РЕ – для упаковки крупы; ВОРРмет. + ВОРР – для упаковки чипсов, орехов, шоколада; РЕТ + РЕ – для упаковки майонеза, горчицы; ВОРР + РР – для упаковки специй, макарон,пельменей; А1 + бумага – для упаковки маслосодержащих продуктов; РЕ + А1 + РЕ – для упаковки сухого молока, кофе; бумага + А1 + РЕ – для упаковки специй, чая, кофе; РЕ + бумага – для упаковки семян, где ВОРРмет. – металлизированный двухосноориентированный полипропилен; РР – неориентированный полипропилен, РЕ – полиэтилен; РЕТ – полиэтилентерефталат (лавсан); А1 – алюминиевая фольга.

Дублирование пленок между собой и с другими материалами производят также на вальцекаландровых линиях и в прессах.

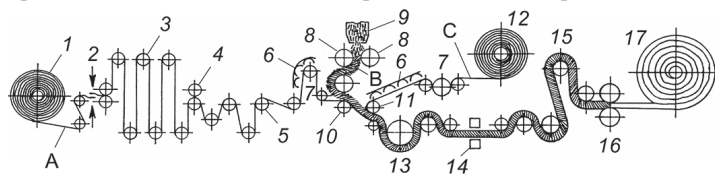


Рис. 11. Схема кашировальной установки для изготовления многослойных и комбинированных пленочных материалов: 1 и 12 – разматывающие устройства; 2 – узел соединения обрывов; 3 – компенсатор; 4 – узел контроля натяжения; 5 – узел центрирования; 6 – инфракрасный нагреватель; 7 – ролик предварительного нагрева; 8 – обогреваемые валы; 9 – дозирующее устройство или экструдер; 10 – обрезающий прессующий ролик; 11 – ролик с нарезной текстурой; 13 – охлаждаемый ролик; 14 – датчик толщины; 15 – узел охлаждения; 16 – устройство для обрезания краев; 17 – узел намотки; А, В и С – слои-компоненты материала [23].

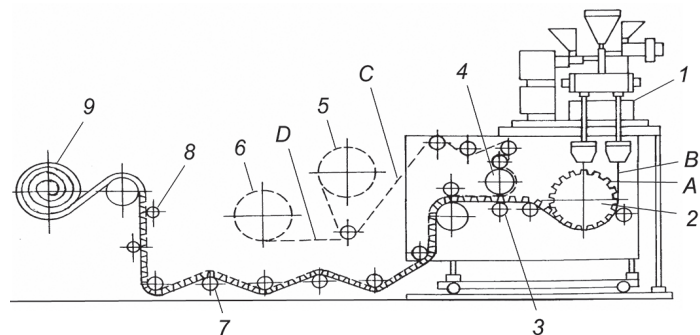


Рис. 12. Схема линии для изготовления air-bubble пленки. Пояснения в тексте.

Методом *каширования* пленки соединяют при помощи клея-раствора или клея-расплава, обычно термопласта, который наносят (намазывают) через специальный наносной валик на поверхность основы (ткани, фольги, бумаги и т.п.) за счет прижимания вальками. Каширование осуществляют на кашировальных установках «мокрым» или «сухим» способом. При «мокрым» способе после нанесения клеевого слоя пленки сразу соединяют, не дожидаясь высыхания клея. Его используют в том случае, если один из слоев является пористым и газопроницаемым, тогда часть растворителя легко испаряется путем диффузии и проницаемости в камере

сушки. В качестве клеев используют водные растворы, латексы, эмульсии. Использование метода нанесения растворов полимеров на основу с последующей сушкой применяют для тех полимеров, которые не могут быть получены в виде пленок через расплав по обычным технологиям. При «сухом» способе после нанесения слоя клея его сначала сушат в ламинаторах, а затем склеиваемые поверхности соединяют. В качестве клея в этом способе используют растворы каучуков или полимерных смол в органических растворителях.

Схема кашировальной установки ВЕМА швейцарской фирмы Interplastica S.A. представлена на рис. 11 [23]. В узле каландрования пленочные материалы А и С, поступающие с разматывающих устройств, соединяются друг с другом. Соединение происходит посредством адгезионного слоя В, который формируют из расплава или раствора с помощью устройства 9 и обогреваемых валов 8. Таким образом можно также получать пленочные материалы, содержащие полимерные слои с функциональными добавками.

Линия итальянской фирмы Colines для изготовления air-bubble пленки (рис. 12) основана на каландровании [23]. Пленка-основа формируется из расплава А, поступающего из экструзионного агрегата 1. Углубления в пленке выполняют методом вакуумного формования с помощью узла 2. Одновременно к основе приклеивается пленка-покрытие, формируемая из расплава В. При прохождении между валами 3 и 4 air-bubble пленка может быть армирована рулонными материалами С и D, поступающими с разматывающих устройств 5 и 6. Затем пленку направляют в охлаждающее устройство 7, центруют с помощью приспособления 8 и сматывают в рулон 9. Линия предусматривает подключение устройства (не показано на рис. 11) для заправки паров функциональной добавки (например, бактерицидной, фунгицидной и др.) в полости, заключенные между слоями пленки А и В.

Металлизация – более современный вариант фольгирования пленок. Слой алюминиевой фольги зачастую имеет микротрещины, поры и другие дефекты, которые ухудшают барьерные свойства комбинированных пленок. Металлизированные пленки получают термическим распылением алюминия или его сплавов на поверхность полимерной пленки в вакуумной камере. Наиболее высоким качеством (прочность, низкая усадка) обладают пленки, полученные при нанесении металлизированного слоя на двухосно-ориентированные пленки.

Одним из наиболее современных методов в упаковочной технологии является *соэкструзия*. При соэкструзии расплав различных по природе полимеров из нескольких экструдеров направляют в одну общую формирующую головку. Соэкструзия относится к системам обогащения упаковочных материалов, которые имеют особое значение в современной упаковочной технологии. В зависимости от применяемой технологической схемы и устройства головки соединение слоев происходит перед входом в формирующую головку, в самой головке или при выходе из нее (рис. 13).

Одним из основных преимуществ производства многослойных пленок методом соэкструзии является экономия, обусловленная тем, что готовый материал получают непосредственно из гранулятов пластических масс в ходе единого технологического процесса. Кроме того, соэкструзионная технология предусматривает безотходное производство, поскольку отходы производства могут быть использованы для создания срединного слоя, в том числе в пленках, предназначенных для непосредственного контакта с пищевыми продуктами. Существенным преимуществом является возможность

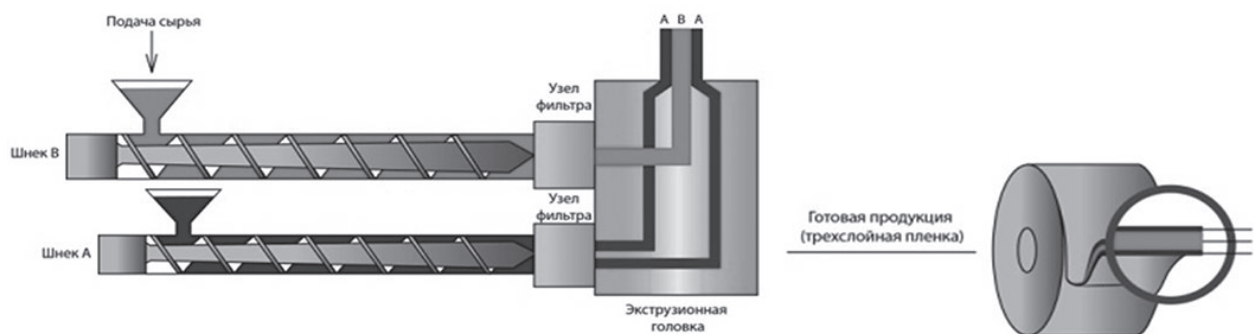


Рис. 13. Схема изготовления трехслойной пленки АВА методом соэкструзии.

достижения высокой барьерности при значительно меньшей толщине по сравнению с многослойными пленками, получаемыми путем ламинирования. Гибкие соэкструзионные пленки чаще всего производят в виде трех-, пяти- и семислойных структур. Как и в случае однослойных пленок, соэкструзионные пленки производят как по технологии экструзии с раздуванием, так и путем экструзии плоских пленок. Схемы обеих технологий представлены соответственно на рис. 14 и рис. 15 [24].

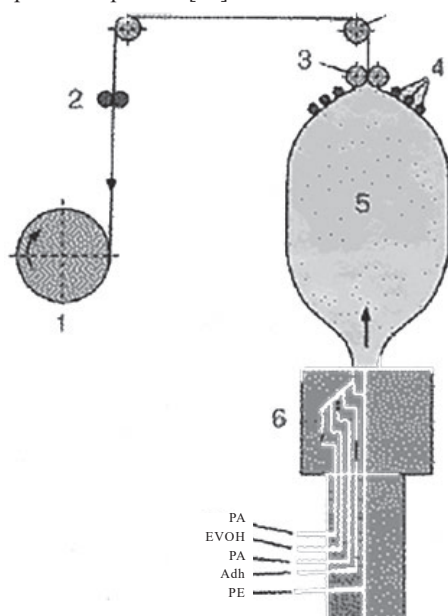


Рис. 14. Схема метода соэкструзии пятислойной пленки с раздувом: 1 – узел намотки готовой пленки; 2 – обрезка краев рукава; 3 – прижимные ролики; 4 – направляющие ролики; 5 – рукав с постоянно поддерживаемым внутри давлением; 6 – вращающаяся головка раздува [24].

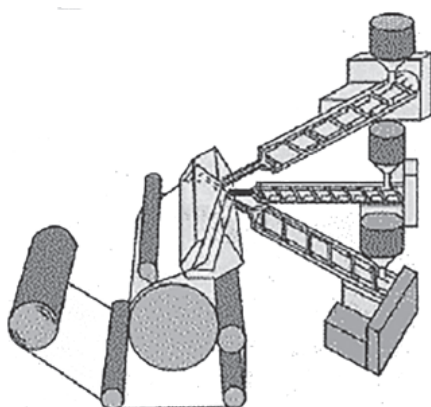


Рис. 15. Схема линии для соэкструзии плоской трехслойной пленки [24].

Метод соэкструзии чаще всего используют при изготовлении многослойных (в том числе газоселективных) пленок для упаковки мясопродуктов, сыров, хлебобулочных изделий, фруктов и овощей. В пищевой промышленности требования к газоселективности упаковочных пленок определяются химической природой упакованной продукции (наличие жиров, кислотность), её физическим состоянием (жидкость, паста, хлопья, хлеб и т.д.), чувствительностью продукции к действию влаги, кислорода, света или необходимостью полной изоляции продуктов от окружающей среды [25]. Селективную газопроницаемость пленок регулируют, формируя их из полимеров с разной гибкостью макромолекул, применяя наполнение и пластификацию, используя многослойные пленочные системы. Это позволяет защитить продукцию от увлажнения, охлаждения, действия УФ света, предотвратить улетучивание ароматических веществ, заражение продуктов микробами, обеспечить оптимальные параметры газообмена между объемом упаковки и окружающей средой.

Типичным примером газоселективных пленок являются пленочные упаковки для созревания сыра. Такая пленка впервые разработана фирмой Cryovac (США), поставляющей на мировой рынок

многослойные пленки для вызревания сыров, снабженные газоселективным слоем из ПВХ или его заменителей на основе ароматических сополимеров [26]. Пленка сочетает низкую кислородопроницаемость для предотвращения роста плесени, ограниченную влагопроницаемость для предотвращения усушки продукта и высокую проницаемость для CO_2 , образующегося при созревании сыра. Такая упаковка позволяет избавиться от трудоёмких процессов очистки сырных головок от плесени и существенно сократить потери продукции.

Разработанная в ИММС НАН Беларуси газоселективная пленка [27] состоит из трёх слоёв. Наружный барьерный слой ограничивает проникновение кислорода внутрь упаковки. Контактный слой, с которым соприкасается сыр, выполнен из химически инертного полимера и наполнен углеводами, являющимися источником энергии для молочнокислых бактерий. Адгезионный слой, склеивающий эти слои, содержит вещества-поглотители CO_2 , а также биоциды, предотвращающие плесневение сыра [28].

Одной из перспективных областей применения метода соэкструзии является изготовление съедобных полимерных пленок. Съедобные пленки и покрытия – единственный вид биоразлагаемой полимерной упаковки, которая не нуждается в индивидуальном сборе и особых условиях утилизации. Съедобные пленки и покрытия из пищевых полимеров, как правило, получают формированием из их растворов в воде, ее смеси с этиловым спиртом, в чистом этиловом спирте или в разбавленной уксусной кислоте, например, если в составе пленкообразующей композиции присутствует хитозан [29]. В производственных условиях метод формирования пленки из раствора может быть непрерывным, когда слой раствора через фильеру наносится на бесконечную движущуюся ленту или барабан и затем высушивается. В качестве альтернативы методу формирования из раствора через фильеру предлагается получение съедобных пленок методом экструзии. Он позволяет получать пленки со значительно большей скоростью и с меньшими затратами энергии, поскольку в этом случае используют более концентрированные растворы, подача которых осуществляется одним или двумя шнеками [30].

Термоусадочная пленка – удобная, надежная и эстетичная упаковка для различных видов товаров. Ее особенность заключается в способности принимать форму содержимого и создавать прочную оболочку под воздействием высокой температуры (от 130 до 180°C). В процессе получения термоусадочной пленки реализуется структура вытянутой конформации макромолекулярной цепи. Принцип, на котором основана упаковка продукции в термоусадочную пленку, иногда называют памятью полимера. В этом случае пленка, которая ориентирована при температуре выше температуры стеклования и затем охлаждена для фиксации полученного ориентированного состояния, при повторном нагревании будет стремиться вернуться к своим прежним размерам в неориентированном состоянии.

Получают термоусадочную пленку на экструзионно-выдувных линиях путем продавливания расплава полимерного материала через круглощелевую головку с последующим его раздувом и ориентацией [31]. Для изготовления таких пленок используют полиэтилен высокой и низкой плотности, сополимеры этилена с винилацетатом, полипропилен, ПВХ, сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом и др.

Производство термоусадочной пленки из ПЭВД имеет хорошие перспективы роста объемов производства, так как она является упаковочным материалом, допущенным к контакту с пищевыми продуктами. Термоусадочную пленку широко используют для групповой упаковки алкогольных и прохладительных напитков, молочных продуктов, замороженной птицы, колбас и сыров, а также целого ряда других продовольственных товаров.

Достоинство такого рода упаковки заключается в относительной простоте самого процесса упаковки, ее прочности, эстетичности при относительно небольшой стоимости, доступной сырьевой базе, простоте и экологичности утилизации использованной пленки и отходов ее производства. Однако для упаковки продукции в термоусадочную пленку, особенно поддонов (паллет), требуются термошкафы или промышленные фены, что является недостатком по сравнению с упаковкой в стретч-пленку.

Термоусадочную пленку классифицируют как пленку для: легких упаковок – толщиной от 15 до 50 мкм; средних упаковок – толщиной от 50 до 120 мкм и тяжелых упаковок – толщиной от 100 до 200 мкм.

Для производства растягивающихся (стретч) пленок применяются методы экструзии с раздувом рукава, экструзии и созэкструзии плоской пленки. Стретч-пленки – материал, обладающий способностью обратимо растягиваться с удлинением 200–300%. По сравнению с обычными полиэтиленовыми пленками стретч-пленки имеют лучшие эксплуатационные свойства как при низких, так и при высоких температурах, что позволяет использовать их для упаковки не только горячих, но и охлажденных и замороженных продуктов.

Они отличаются более высокой химической стойкостью, блестящей поверхностью, устойчивостью к растрескиванию, высокой стойкостью к механическим повреждениям, большей прочностью, а также способностью пленки прилипать к самой себе и не прилипать к упаковываемому продукту. Появление стретч-пленок стало возможно благодаря разработке в конце XX-го века новых технологий и материалов, в частности, линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Стретч-пленки изготавливают из полимеров, содержащих эластомерный компонент, например, сополимеры этилена с каучуками, пластифицированный ПВХ, ЛПЭНП и др. Природа пленок обеспечивает хорошую адгезию между слоями [32].

При экструзии с раздувом рукава расплавленный ЛПЭНП из экструдера поступает в экструзионную головку, где он обтекает мундштук и выходит через кольцевое отверстие головки в форме трубы. ЛПЭНП имеет большую вязкость при скоростях сдвига, поэтому мощность экструдера больше, чем при экструзии ПЭНП, а во избежание разрушения расплава делают более широкий зазор в экструзионной головке. Трубу раздувают до необходимого диаметра давлением воздуха, подаваемого через центр мундштука. Экструдирование рукава осуществляется вверх, при этом раздув рукава сопровождается соответствующим уменьшением толщины пленки. Давление в рукаве поддерживается зажимными вальками с одной стороны и экструзионной головкой с другой. Охлаждение рукава производят обдувочным кольцом снаружи рукава.

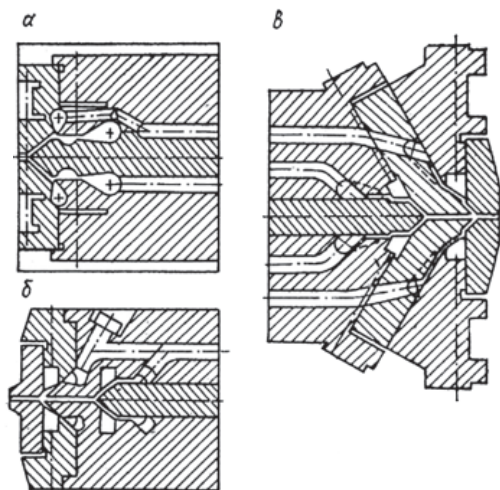


Рис. 16. Конструкции головок для экструзии четырехслойной плоской пленки с прямолинейными каналами и гибкими губками (а) и с прямолинейными каналами уменьшающего сечения и подпорными призмами (б, в) [33].

При экструзии и созэкструзии плоской стретч-пленки расплавленный ЛПЭНП продавливают сквозь плоскощелевую экструзионную головку, затем он направляется для быстрого охлаждения на охлаждающий полый хромированный барабан с водяным охлаждением, что позволяет получить более прозрачную пленку. Экструзионные головки для формования плоской пленки имеют большую ширину в сравнении с диаметром экструдера, поэтому путь, который проходит расплав до краев головки, длиннее, чем путь до ее середины. Компенсация потока достигается за счет головки с коллектором. Внутренняя поверхность щелевой головки тщательно обработана, так как даже небольшой дефект поверхности может привести к появлению шероховатости на пленке или разнотолщинности. Плоскощелевые головки позволяют изготавливать

стретч-пленку шириной до 1,5 м и варьировать толщину от 10 до 35 мкм, а также изготавливать многослойные пленки. На рис. 16 представлены конструкции плоскощелевых головок для экструзии четырехслойной плоской пленки.

К преимуществам рукавных стретч-пленок перед плоскими относят более высокие механические свойства, возможность регулировки ширины сложенного рукава и превращения его в мешок, а также низкую себестоимость. В то же время плоские стретч-пленки имеют меньшую разнотолщинность, обладают великолепными оптическими свойствами, прозрачностью и высокой производительностью оборудования.

Стретч-пленки подразделяются на паллетные и пищевые (cling-пленки, продающиеся в коробках с ножом household, т.е. пленки для домашнего применения). В свою очередь, паллетные пленки в зависимости от способа применения делятся на ручные и машинные (с использованием паллетайзеров).

Использование стретч-пленки вместо термоусаживаемой позволило снизить расход полиэтилена примерно на 50% [34]. Уникальные свойства стретч-пленки позволили ей занять ведущие позиции в области транспортной и пищевой упаковки, потеснив при этом в некоторых областях термоусадочную пленку.

Заключение

В мировой практике известны разнообразные методы производства упаковочных материалов для пищевых продуктов, обладающие определенными преимуществами и недостатками. Широко используются традиционные (базовые) методы изготовления упаковки, однако все большее применение находят специфические инновационные технологии, позволяющие удовлетворить растущие потребности потребителя пищевой продукции. Постоянное совершенствование промышленного оборудования и технологии производства позволяет изготавливать упаковочные материалы с заданными эксплуатационными, потребительскими и экологическими свойствами.

Литература

1. Производство пластиковой упаковки из вторсырья: виды изделий, преимущества и выгоды [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://rcycle.net/plastmassy/izdeliya-iz-vtorichnogo-plastika/proizvodstvo-upakovki-iz-vtorsyrya>.
2. Directive 94/62/ EC as regards reducing the consumption of lightweight plastic carrier bags // Directive (EU) 2015/ 720 of the European Parliament and of the council [Electronic resource] – 2015. – Mode of access: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32015L0720>.
3. Исследование Высшей школы государственного администрирования (ВШГА) МГУ им. М.В. Ломоносова [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.rupec.ru/news/43460/>.
4. Исследование ВШГА МГУ им. М.В. Ломоносова [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://plus-one.ru/news/2020/02/19/zapret-na-ispolzovanie-plastikovoy-upakovki-priveden-k-rostuscen-na-produkty>.
5. Турчина, И. В Беларуси хотят запретить одноразовую посуду и упаковку [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://naviny.by/article/20190418/1555585842-v-belarusi-hotyat-zapretit-odnorazovuyu-posudu-i-upakovku> / Naviny.by.
6. Заяц, Д. Власти склоняются к эволюционному переходу на экоупаковку, но возможны и революционные шаги [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://naviny.by/article/20191119/1574161185-kogda-belorusskiy-biznes-pereydet-na-ekologichnuyu-taru-i-upakovku> / Naviny.by.
7. Методы и оборудование для производства полимерной тары и упаковки [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ref.unipack.ru/103/>.
8. Методы производства полимерной тары и упаковки [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://znaytovar.ru/s/Metody_proizvodstva_polimernoj.html.
9. Чуешов, В.И. Технология лекарств промышленного производства. Учеб. для студ. высш. учеб. завед. / В.И. Чуешов, Е.В. Гладух [и др.]. – Винница: Нова Книга, 2014. – 696 с. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [pdf/https://studfile.net/preview/6761345/page:8](https://studfile.net/preview/6761345/page:8).
10. Jenkins, W.A. Plastic Films: Technology and Packaging Applications / W.A. Jenkins, K.R. Osborn // Lancaster, PA, Technomic Publ. Co., Inc., 1992. – 272 p.

11. Шварц, О. Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф. Эбелинг, Б. Фурт / Под ред. А.Д. Паниматченко. – Изд. Профессия, СПб, 2005. – 320 с.
12. Технология получения рукавной пленки [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://polymerbranch.com/termoplast/view/5/4.html#v4>.
13. Производство пленок экструзией [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.himhelp.ru/section30/section12cdew2/section155bytr/565.html>].
14. Панов, Ю.Т. Современные методы переработки полимерных материалов. Экструзия. Литье под давлением: учеб. пособие / Ю.Т. Панов, Л.А. Чижова, Е.В. Ермолаева; Владим. гос. ун-т имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2013. – 128 с.
15. Экструзионная технология производства полимерных листов и пленок [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.plastikpr.ru/stati/?ELEMENT_ID=963.
16. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов. Учебник для ВУЗов, издание 3-е, переработанное и дополненное / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев / Под ред. А.Е. Корнева. – М.: НППА «Истек», 2009, – 504 с.
17. Пинчук, Л.С. Ингибированные пластики / Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде, А.В. Макарович. – Гомель: ИММС НАНБ, 2004. – 491 с.
18. Химическая энциклопедия. В 5-ти т. / Гл.ред. И.Л. Кнунянц. – Москва, Советская энциклопедия. Большая Российская Энциклопедия, 1988–1998. – 3400 с.
19. Чернявски, Богдан Многослойные ламинированные пленки / Богдан Чернявски (Исследовательский центр по таре и упаковке, COBRO), Йоахим Стасек (Институт переработки пластмасс, Торун). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.himhelp.ru/section30/section12cdew2/section153gyum/560.html>.
20. Каган, Д.Ф. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д.Ф. Каган, В.Е. Гуль, Л.Д. Самарина // Москва: Химия, 1989. – 287 с.
21. Ламинирование упаковки [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://packsoftplastic.ru/laminirovanaya-upackovka>.
22. Виды ламинирования, припрессовки, каширования [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://msd.com.ua/fleksografiya/vidy-laminirovaniya-pripressovki-keshirovaniya>.
23. Colines представляет новую линию для производства пленок CPP [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/news/9080>.
24. Производство многослойных пленок методом соэкструзии [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.himhelp.ru/section30/polymer_market/section164/595.html.
25. Гольдаде, В.А. Современные тенденции развития полимерной пленочной упаковки // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 63–71.
26. Современное искусство сыроварения / Проспект фирмы CRYOVAC W.R. Grace&Co., 1998. – 25 с.
27. Патент 2250831 РФ. Многослойная плёнка для упаковывания и созревания сыров / Л.С. Пинчук, О.И. Пашнин, В.А. Гольдаде и др. МПК B23B27/30, A23C19/16. Оpubл. 2005.
28. Пинчук, Л.С. Плёнка для сыра / Л.С. Пинчук, И.Ю. Ухарцева [и др.] // Упаковка – 2001. – № 4. – С. 19–21.
29. Савицкая, Т.А. Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние (обзор) / Т.А. Савицкая // Полимерные материалы и технологии, 2016. – Т. 2, №2. – С. 6–36.
30. Danganan, K. Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings / K. Danganan, P.M. Tomasula, P.Qi. // Edible Films and Coatings for Food Applications / ed. M.E. Embuscado, K.C. Huber. – New-York: Springer, 2009. – Ch. 2. – P. 25–52.
31. Производство термоусадочной пленки. Многослойные пленки. Классификация и способы применения [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/publ/view/14.html>.
32. Прогрессивные технологии и оборудование для производства пленочной тары и упаковки из линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) / Тара и упаковка, 2003, Т5. // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.magpark.ru/win/2003/5/5-03-2.html>.
33. Технология переработки полимеров: изделия из полимерных листов и пленок. Часть 1. // [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studme.org/320572/tehnika/metody_polucheniya_listov_plenok.
34. Пинчук, Л.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов // Москва: Химия, 1993. – 176 с.

Развитие производства этилена и этиленпотребляющих производств на примере установок по выпуску ПВД на ПАО «Казаньоргсинтез»

Development of ethylene production and ethylene-consuming industries on the example of LDPE production plants at Kazanorgsintez PJSC

*Д.Х. САФИН¹, Р.А. САФАРОВ¹, Р.Т. ЗАРИПОВ¹, Ф.М. КАЛИМУЛЛИН¹,
А.А. БЕЛОВ¹, Р.А. ХАСАНШИН¹, А.Ф. САФИН²*

*D.KH. SAFIN¹, R.A. SAFAROV¹, R.T. ZARIPOV¹, F.M. KALIMULLIN¹,
A.A. BELOV¹, R.A. KHASANSHIN¹, A.F. SAFIN²*

¹ Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»)

² Публичное акционерное общество «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «Нижнекамскнефтехим»)

¹ Organichesky Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC)

² Nizhnekamskneftekhim Public Joint Stock Company (Nizhnekamskneftekhim PJSC)

safin_damir@kos.ru

Рассмотрены основные свойства и способы получения полиэтилена высокого давления, приведены объемы его производства в мире и в Российской Федерации. Даны основные характеристики выпускаемого на ПАО «Казаньоргсинтез» полиэтилена высокого давления, сополимеров этилена и винилацетата, а также способы их производства. Описаны проведенные мероприятия по улучшению свойств выпускаемого конечного продукта.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, ПВД, Сэвилен, этиленвинилацетат, ЭВА, полимеризация, этилен, инициатор, трубчатый реактор, автоклавный реактор.

The main properties and methods of producing LDPE are considered, the volumes of its production in the world and in the Russian Federation are given. The main characteristics of LDPE produced at PJSC Kazanorgsintez, ethylene-vinyl acetate copolymers, as well as methods for their production are represented. The measures taken to improve the properties of the end product are described.

Keywords: low-density polyethylene, LDPE, Sevilen, ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA, polymerization, ethylene, initiator, tubular reactor, autoclave reactor

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-49-52

ПАО «Казаньоргсинтез» остается одним из крупных производителей этилена на территории Российской Федерации. История развития установок пиролиза и производств полиэтилена высокого и низкого давления тесно связаны друг с другом.

Около четверти в объеме выпуска полимерной продукции ПАО «Казаньоргсинтез» занимает полиэтилен высокого давления (ПВД, полиэтилен низкой плотности или LDPE по международной классификации). ПВД имеет широкое применение в производстве различных изделий благодаря комплексу уникальных свойств, делающих его незаменимым в ряде областей применения. Данный полимер является термопластичным материалом и перерабатывается всеми способами переработки термопластов: экструзией, литьем под давлением, выдувным и ротационным формованием, прессованием и др. Имеет отличную морозостойкость (для некоторых марок – до минус 120°C), обладает высокой химической стойкостью. Устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей, растворов солей, также к действию различных масел и растворителей.

ПВД является одним из лучших диэлектриков вследствие весьма малых диэлектрических потерь, низкой диэлектрической проницаемости, высокой электрической прочности и высокого удельного электрического сопротивления. В связи с этим, а также с тем, что он незначительно адсорбирует влагу и практически непроницаем для паров воды, ПВД широко используется в качестве изоляционного материала для низковольтных и высоковольтных (до 550 кВ) электрических кабелей.

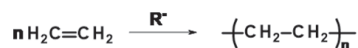
Мировой объем производства ПВД находится на уровне около 17 млн тонн в год.

На территории Российской Федерации ежегодный объем производства ПВД превышает 600 тыс. тонн, при этом его производство организовано на следующих предприятиях: ПАО «Казаньоргсинтез», ООО «Томскнефтехим», ОАО «Уфаоргсинтез», ООО «Ангартский завод полимеров», ООО «Газпром нефтехим Салават». В таблице 1 приведены мощности производств ПВД предприятий России и фактическая выработка полимера за 2016–2017 гг.

Таблица 1. Средний объем выпущенной продукции и мощности производств ПВД предприятий РФ в 2016–2017 гг.

Предприятие	Проектная мощность, т/год	Произведенная продукция, т/год	Загрузка мощностей, %	Доля в общем объеме производства, %
ПАО «Казаньоргсинтез»	225 000	213 000	95	32,1
ООО «Томскнефтехим»	270 000	245 460	91	38,5
ОАО «Уфаоргсинтез»	88 400	98 000	111	12,6
ООО «Ангартский завод полимеров»	76 800	38 240	50	11,0
ООО «Газпром нефтехим Салават»	41 000	37 100	90	5,8

Производство ПВД основывается на реакции полимеризации этилена при высоких давлении и температуре в присутствии радикальных инициаторов, в качестве которых могут быть использованы ди-трет-бутилпероксид, бис(2-этилгексил)перкарбонат, трет-бутил-пербензоат, трет-бутил-перокси-2-этилгексаноат и др. [1], а также кислород:



Полимеризация этилена в реакторном блоке протекает при температуре 200–300°C и давлении 150–310 МПа. При таких условиях конверсия этилена составляет 15–20%. Полученный в результате полимеризации расплав ПВД непрерывно отводится из реакторного блока.

В промышленности эксплуатируются производства ПВД на основе трубчатой и автоклавной технологий.

Трубчатый реактор представляет собой аппарат, конструктивно выполненный как теплообменник «труба в трубе», в рубашку которого подается вода для снятия теплоты реакции полимеризации. Особенностью таких реакторов является то, что по мере образования полимера по длине реактора падают температура, давление, концентрации этилена и инициатора.

Другим типом реакторного блока для производства ПВД является автоклав с перемешивающим устройством. Автоклавный реактор представляет собой цилиндрический аппарат относительно небольшого объема, снабженный мешалкой, охлаждающей рубашкой и встроенным электроприводом. Для получения ПВД с улучшенным комплексом свойств мешалки снабжаются перегородками (дефлекторами), расположенными вдоль оси устройства, позволяющими разделить реактор на несколько зон, в которых могут быть созданы различные условия полимеризации [2].

Принципиальное различие между этими технологиями заключается в том, что трубчатый реактор работает в режиме идеального вытеснения в турбулентном режиме с высоким градиентом параметров полимеризации. Автоклавный реактор работает в режиме идеального смешения с практически одинаковыми условиями полимеризации по всему объему реактора либо в каждой его отдельной зоне.

Эти особенности приводят к различиям в технологических условиях проведения процесса полимеризации, к различиям в структуре, молекулярно-массовом распределении и других свойствах конечного продукта (таблица 2) [3, 4].

В настоящее время на ПАО «Казаньоргсинтез» функционируют три очереди производства ПВД, отличающиеся как производительностью, так и технологическим оформлением и ассортиментом выпускаемой продукции.

Действующее производство сополимеров этилена и винилацетата (ВА) сэвилена (I очередь) первоначально было создано как опытно-промышленное производство производительностью 4 тыс. тонн в год на основе трубчатой технологии. Технологический процесс производства сополимера этилена с ВА разработан проектными институтами АО «Пластполимер» и «ВНИИНП».

Таблица 2. Сравнение свойств ПВД, полученного в трубчатом и автоклавном реакторах.

Параметр	Трубчатый реактор	Автоклавный реактор
Среднечисленная молекулярная масса	15000–25000	25000–35000
Молекулярно-массовое распределение	Узкое	Широкое
Разветвленность	Низкая	Высокая
Диапазон плотностей, г/см ³	0,918–0,934	0,915–0,930
Диапазон ПТР, гр/10 мин	0,2–50	0,3–1000
Конверсия этилена	Повышенная	Пониженная

Сэвилен используется для изготовления методом экструзии и литья под давлением изделий технического назначения, пленок для упаковки пищевых продуктов, клеевых композиций (клеи-расплавы), металлопластиковых труб, обуви. Применяется также в качестве депрессорной присадки для дизельного топлива. Свойства сэвилена зависят, главным образом, от содержания ВА. С повышением содержания ВА уменьшаются твердость, теплостойкость

и температура плавления, кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, в то время как плотность, эластичность, прозрачность, адгезия увеличиваются [5]. В зависимости от содержания ВА различаются области применения сэвилена (таблица 3).

Таблица 3. Основные области применения сэвилена.

Тип ЭВА / содержание ВА	ВА, % масс.	Области применения
Очень низкое	1–7	Потребительские пленки, в т.ч. плёнки для пищевых продуктов, пакеты для льда и замороженных продуктов, внешняя упаковка
Низкое	8–17	Стретч-пленка, кабельная изоляция
Среднее	18–25	Экструзионные покрытия, ламинаты, теплоизоляционные, сельскохозяйственные пленки
Высокое	26–35	Основа ковров, клеи-расплавы, солнечные панели и фотоэлементы
	36–45	Клеи-расплавы, покрытия, модификация полимеров

На рисунке 1 приведена структура потребления сэвилена по основным областям переработки в конечные изделия [6].

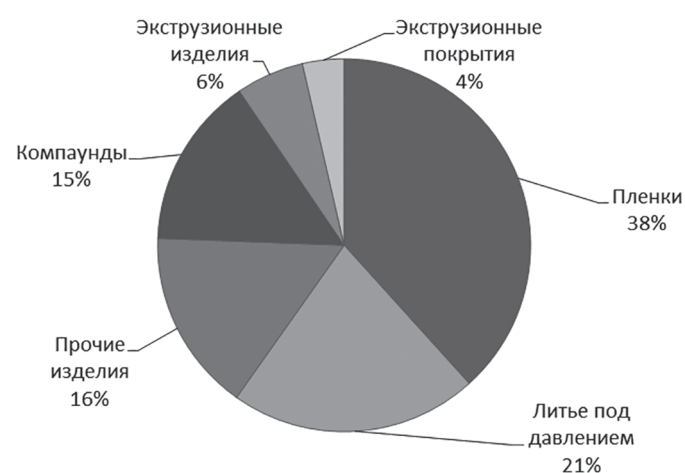


Рис. 1. Структура потребления Сэвилена по способам переработки.

На сегодняшний день ПАО «Казаньоргсинтез» является единственным на территории РФ производителем сополимера этилена с винилацетатом и выпускает марочный ассортимент с широким диапазоном значений основных свойств (таблица 4).

Таблица 4. Диапазоны характеристик сэвилена производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Наименование показателя	Значение параметра
Массовая доля винилацетата, %	5–30
Плотность, г/см ³	0,922–0,955
Показатель текучести расплава, г/10 мин, (125°C)	3,0–40
Количество включений, шт.	15–200
Прочность при разрыве, МПа	4,5–14
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600–650
Стойкость к термоокислительному старению, часов, не менее	6–8
Температура размягчения по Вика, °C	27–70

Действующие автоклавные установки производства ПВД II очереди включают четыре параллельно работающих линии, в которых полимеризацию этилена проводят при давлении до 160 МПа и температуре до 280°C. В качестве инициаторов реакции полимеризации используют органические перекисные соединения. Действующая суммарная мощность установок составляет 77000 тонн в год. В ассортимент выпускаемой на II очереди завода ПВД продукции входит марка общего назначения – 108, а также марка специального назначения – 115, используемая для производства пленок, медицинских изделий различного назначения и нанесения покрытий. Основные характеристики этих марок приведены в таблице 5.

Таблица 5. Характеристика продукции II очереди завода ПВД.

Наименование показателя	Норма для марок	
	10803-020	11503-070
Плотность, г/см ³	0,9185±0,0015	0,9180±0,0010
Показатель текучести расплава, г/10 мин. (190°C, 2,16 кг)	2,0±15%	7,0±15%
Количество включений, шт., не более	15	10
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,3	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	12,2	9,8
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	550	450
Стойкость к растрескиванию, ч, не менее	2	–
Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	1,1	1,2

III очередь завода позволяет производить ПВД на двух технологических линиях по трубчатой технологии при давлении до 230 МПа и температурах до 295°C с применением кислорода в качестве инициатора реакции полимеризации. Производственная мощность III очереди составляет более 140 тыс. тонн полимера в год.

Ассортимент выпускаемой на III очереди завода ПВД продукции составляют две базовые марки общего назначения – 153 и 158.

Марка 153 отличается высокой степенью прочности и пластичности, широко применяется как для литьевого производства пластиковых изделий (трубы, муфты, фитинги, детские игрушки), так и в пищевой и упаковочной промышленности (производство различных типов пленок, упаковка медицинских препаратов, продуктов). Марка 158 является одной из наиболее популярных в странах СНГ по частоте применения для производства широкого перечня изделий (таблица 6).

Таблица 6. Характеристика продукции III очереди завода ПВД.

Наименование показателя	Норма для марок	
	15313-003	15813-020
Плотность, г/см ³	0,9205±0,0015	0,9190±0,0020
Показатель текучести расплава, г/10 мин. (190°C, 2,16 кг)	0,3±30%	2,0±25%
Количество включений, шт., не более	30	30
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,8	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	13,7	11,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	600
Стойкость к растрескиванию, ч, не менее	500	–
Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	0,6	0,6

Направлением дальнейшего развития производства ПВД является освоение производства новых востребованных и, как следствие, высокомаржинальных марок полиэтиленов. По данной тематике была выполнена работа по модернизации одного автоклавного реактора для обеспечения возможности выпуска марок для высокоскоростного ламинирования: производители многослойной упаковки пищевой продукции (соков, молочных продуктов и др.) в настоящее время проводят замену оборудования, производящего ламинированные упаковочные материалы, на современное высокоскоростное, поэтому к полиэтилену, применяемому для этих целей, предъявляются всё более жесткие требования.

Ниже приведены сравнительные характеристики некоторых импортных марок ПВД, используемых для ламинирования бумажных упаковочных материалов, и марки 11503-070, производимой на ПАО «Казаньоргсинтез» (таблица 7).

Сравнение характеристик марок для высокоскоростного ламинирования показывает, что по таким критическим показателям, как вязкость при нулевом сдвиге, динамический модуль упругости, количество включений и экстрагируемых веществ, производимый ранее ПВД марки 11503-070 значительно уступал импортным аналогам.

Таблица 7. Характеристика ПВД, используемого для высокоскоростного ламинирования.

Наименование показателя	Марка 20P730, INEOS	Марка LD258, ExxonMobil	Марка 11503-070, КОС
Скорость ламинирования	до 850 м/мин	до 600 м/мин	до 400 м/мин
Плотность, при 20°C, г/см ³	0,920	0,919	0,917–0,919
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°C, 2,16 кг)	7–8	7,6–8,2	5,95–8,05
Вязкость при нулевом сдвиге, Па·с	3500	4260	7000–8000
Динамический модуль упругости при 170°C, Па	107	114	130–140
Включения, шт.	отсутствие	отсутствие	не более 2
Экстрагируемые вещества, % масс.	менее 0,1	менее 0,1	не более 1,2

С целью расширения марочного ассортимента и выпуска конкурентоспособной продукции на производстве велась работа по модернизации одной технологической линии автоклавной установки, которая позволила достичь необходимых показателей марки ПВД для высокоскоростного ламинирования, а именно:

- требуемые реологические свойства, т.е. снижение показателей «вязкость при нулевом сдвиге» и «динамический модуль упругости»;

- снижение до 0,1% масс. содержания экстрагируемых веществ, которые представляют собой низкомолекулярный полиэтилен и углеводородные высококипящие компрессорное и катализаторное масла;

- снижение количества включений в гранулах, которые в основном образуются при срыве окисленного и сшитого полиэтилена со стенок емкостного и теплообменного оборудования.

Основной перечень реализованных в период 2017–2019 гг. на установке технических решений в обобщенном виде представлен в таблице 8.

Таблица 8. Мероприятия по модернизации технологической нитки для производства ПВД для высокоскоростного ламинирования.

Мероприятие	Цель мероприятия
Изменение схемы подачи этилена в автоклавный реактор	Оптимизация режима полимеризации
Применение низкотемпературного инициатора полимеризации	Оптимизация режима полимеризации
Установка перегородки на мешалке автоклавного реактора	Создание двухзонного процесса перемешивания расплава полимера с целью получения полимера с требуемым молекулярно-массовым распределением
Осуществление монтажа нового фильтра расплава ПВД	Удаление твердых включений до требуемого уровня
Установление новой системы смазки компрессора II каскада	Снижение уноса компрессорного масла в расплав полимера
Монтаж оборудования для подачи пропилена (модификатор свойств ПВД)	Снижение вязкости при нулевом сдвиге и динамического модуля упругости

После завершения всех запланированных мероприятий производимая модифицированная марка 11503-070 по характеристикам приблизилась к импортным аналогам, используемым для высокоскоростного ламинирования (таблица 9).

Таблица 9. Свойства модифицированного ПВД марки 11503-070.

Наименование показателя	Марка 11503-070, модифицированная
Плотность при 20°C, г/см ³	0,921
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°C, 2,16 кг)	7,9
Вязкость при нулевом сдвиге, Па·с	4 062
Динамический модуль упругости при 170°C, Па	102
Включения, шт.	2
Экстрагируемые вещества, % масс.	0,3

В настоящее время проводятся испытания наработанных опытных партий модифицированной марки 11503-070 на предприятиях, производящих ламинированную бумажную упаковку для жидких пищевых продуктов.

В итоге после завершения всех работ по освоению выпуска модифицированной марки ПВД для высокоскоростного ламинирования, ПАО «Казаньоргсинтез» будет способен выпускать до 20000 тонн в год востребованной продукции для переработки на высокоскоростных ламинирующих машинах. Данное мероприятие позволит расширить рынок сбыта в условиях растущей конкуренции на внутрироссийском рынке.

Литература

1. Авт. свид. СССР №979371 (МКИ С 08 F 10/02, опубл. 07.12.1982).
2. Патент РФ №1838330 (МКИ С 08 F 110/02, опубл. 30.08.1993).
3. Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Ф. и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. // Л.: Химия, 1988.
4. Кристаллические полиолефины. Под ред. Раффа Р.А. и Дака К.В. Пер. с англ. Т. 1. // М.: Химия, 1970.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 3. // М.: Советская энциклопедия, 1977.
6. Евразийский химический рынок, 2014, №11, С.30–41.

Пластмассы: мировые тенденции производства, применения, переработки и утилизации. По материалам выставок K-2019 и Пласт Евразия 2019.

Plastics: the world trends of production, application, processing and recycling. Short review of K-2019 and Plast Eurasia 2019 Exhibitions.

В.В. АБРАМОВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, О.И. АБРАМУШКИНА²

V.V. ABRAMOV¹, N.M. CHALAYA¹, O.I. ABRAMUSHKINA²

¹ Союз переработчиков пластмасс, ² АО «МИПП-НПО «Пластик»

¹Association of Plastics Processors, ² JSC MIPP-NPO Plastic
tschalaya@yandex.ru

В кратком обзоре авторы постарались представить основные тенденции развития отраслей производства пластмасс, их переработки, потребления изделий и утилизации пластмасс. При рассмотрении различных видов полимерных материалов авторы обратили внимание на появление нового марочного ассортимента, что, в свою очередь, привело к расширению областей применения пластмасс. Из большого объема информации были выбраны наиболее яркие примеры, подтверждающие отмеченные авторами тенденции.

Ключевые слова: ассортимент пластмасс, переработка пластмасс, утилизация пластмасс, тенденции развития

In a brief review, the authors tried to present the main trends in the development of the plastics manufacturing, processing, consumption and recycling sectors. When considering various types of polymeric materials, the authors drew attention to the emergence of a new brand assortment, which, in turn, led to the expansion of the plastics application. From a large amount of information, the most striking examples were selected, confirming trends noted by the authors.

Keywords: assortment of plastics, plastics processing, plastics recycling, development trends

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-53-60

Введение

Выставка Kunststoffe und Kautschuk справедливо считается в профессиональном сообществе ведущей по аккумулярованию основных идей и технических новшеств в области производства и переработки пластмасс, а также применения в различных отраслях.

Более 3000 экспонентов из 63 стран представили свои достижения на выставке K-2019. Примерно 200000 участников из 165 стран проявили интерес к производству нового марочного ассортимента пластмасс, технологиям и оборудованию для их переработки, а также ресурсосберегающим процессам производства изделий.

Выставка проводится один раз в три года и во многом определяет на последующий период основные мировые тенденции развития отрасли. Исторически выставка Kunststoffe начиналась при доминирующем участии фирм Германии, а в настоящее время она стала интернациональной. На K-1989 экспоненты из Германии составляли примерно 50% из 2174 компаний, и выставка занимала площадь 126330 м². 30 лет спустя, на K-2019 на долю Германии пришлось 30% из 3157 экспонентов, а выставочная площадь составила 176886 м².

Тем не менее, экспоненты из Германии по-прежнему доминируют, прежде всего, фирмы-производители оборудования для переработки пластмасс. Второе место по количеству экспонентов за последние 30 лет постоянно занимает Италия – около 15%.

Также представлено было значительное число участников из Нидерландов, Индии, Турции, Китая, США. Заметно увеличилось число участников и посетителей из России, Японии и Бразилии. Продемонстрировали свои научные и практические возможности университеты, научно-исследовательские институты, профильные журналы и издательства.

Если на выставке K-2016 основное внимание было уделено технической революции Industry 4.0 (в России это направление называют «цифровой экономикой»), то K-2019 больше ориентирована на создание «экономики замкнутого цикла» (ЭЗЦ) и вторичное использование пластмасс.

На конференции Всемирного совета по пластмассам (WPC), прошедшей на K-2019, в которой приняли участие представители

международной индустрии пластмасс из Европы, Азии (включая Китай и Индию), а также США, производители пластмасс подтвердили намерение продвигать ЭЗЦ и осуществлять конструктивный диалог с политиками, принимающими решения по снижению отрицательного воздействия отходов пластмассовой продукции на окружающую среду.

Основными причинами этого вектора развития явилась сложившаяся тревожная ситуация во многих странах мира с загрязнением окружающей среды, прежде всего Мирового океана, отходами пластмасс после их использования, а для стран ЕС – Директива ЕС.

Для решения этой задачи значительное число экспонентов (особенно крупных компаний из стран ЕС) считали необходимым показать свои решения в области ЭЗЦ не только в производстве пластмасс и технологиях их переработки, но, что очень показательно, и в области развития оборудования и инструментов.

Научно-исследовательские центры и институты считали своим долгом показать новые разработки в рамках этого вектора развития. Конечно, иногда это выглядело искусственно, так как раньше результаты многих аналогичных исследований просто преследовали бы цели повышения экономичности производства и применения изделий из пластмасс, теперь же они попутно способствовали снижению нагрузки на окружающую среду.

Однако необходимо отметить, что на K-2019 направление по усовершенствованию оборудования и технологий для развития технической революции Industry 4.0 также не осталась без внимания.

Из публикаций к открытию выставки K-2019 можно сделать вывод о замедлении темпов роста промышленности переработки пластмасс в мире.

В текущем году продажи VDMA (Союз немецких машиностроителей) ожидают как минимум на 10% ниже. Загрузка производственных мощностей в области переработки пластмасс снижается и в настоящее время составляет 77,4%.

Наиболее наглядно об этом состоянии говорит анализ работы одной из ведущих фирм по производству литьевых машин – фирмы Engel (Австрия). На основании этого анализа можно сделать следующие выводы:

В индустрии литья под давлением объемы продаж машин во всем мире сократились. Больше всего пострадала автомобильная промышленность, которая является крупнейшей из пяти областей потребления машин фирмы Engel. «Техническое литье» под давлением стало вторым по величине источником продаж. Подразделение «упаковка» остается на прежнем уровне, но испытывает все большее давление, хотя на продажи фирмы Engel практически не влияет запрет на использование некоторых одноразовых изделий из пластмасс. Замедление роста автомобильной промышленности затронуло все регионы, особенно Европу и Китай. После продаж на 1,6 млрд евро в 2018/19 финансовом году Engel зафиксировала снижение от 19 до 21% в текущем финансовом году, а общий объем производства составил менее 1,3 млрд евро.

С 4 по 7 декабря 2019 года состоялась ежегодная выставка Plast Eurasia 2019 в Стамбуле. Конечно, выставка имеет больше региональное значение, однако также представляет интерес для специалистов по пластмассам. На выставке были представлены более 900 экспонентов из 43 стран мира, а число посетителей превысило 30000 человек из 74 стран.

По своим размерам выставка примерно похожа на ежегодную выставку «Интерпластика» в Москве. Однако на Plast Eurasia значительно больше представлено действующего оборудования и, что существенно, большое количество турецких производителей оборудования. Было представлено несколько видов литьевых машин, в т.ч. с использованием манипуляторов, линий для производства раздувных полиолефиновых плёнок, оборудование для производства мешков и пакетов, поточная линия вакуумформования пищевой тары, оборудование для вторичной переработки отходов пластмасс и др.

На выставке в Стамбуле также широко использовалась идея «экономики замкнутого цикла». Были представлены фирмы по производству пластмассовой продукции из отходов, бывших в употреблении изделий, биоразлагаемые полимерные материалы и изделия из них.

Со времени открытия выставок прошло уже более полугода. За это время в экономике всех стран произошли серьёзные изменения в связи с эпидемией COVID-19. Эти события ещё больше усугубили экономическую ситуацию в сфере производства, переработки и применения пластмасс. Тем не менее, основные тенденции по эффективному развитию экономики замкнутого цикла в пластмассовой промышленности сохранились.

Экономика замкнутого цикла в промышленности переработки пластмасс

Лозунг «экономика замкнутого цикла» (ЭЗЦ), который в значительной степени стал ведущим на выставке K-2019, родился под давлением со стороны общества, обеспокоенного проблемой загрязнения природной среды, особенно Вирового океана. При этом ни во время переговоров с представителями фирм, ни в информационном пространстве вокруг K-2019 не возникали вопросы вредности использования пластмассовых изделий при правильном их применении, в том числе в производстве пищевой упаковки. А в условиях пандемии COVID-19 даже усилилось стремление использовать полимерную упаковку для разового применения. К сожалению, в российских средствах массовой информации такие претензии к пластмассовой продукции необоснованно возникают, что требует от научно-технической общественности грамотного и обоснованного разъяснения.

ЭЗЦ рассматривалась на стендах K-2019 уже не только как система по уменьшению загрязнений окружающей среды, но и как важный фактор повышения деловой активности, увеличения объемов производства и эффективности применения пластмасс.

На рис. 1 представлена схема циркулярной экономики. В замкнутый цикл соединены процессы производства пластмасс и изделий из них, использование пластмассовых изделий в различных областях, сбор и сортировка отходов пластмасс, переработка во вторичное сырьё и последующее повторное применение.

Участниками ЭЗЦ являются производители полимерного сырья, продукции из пластмасс, оборудования; конечные потребители изделий из пластмасс; системы сбора отходов, предприятия по вторичной переработке пластмасс; законодательные и административные органы, общественные организации и другие сообщества.



Рис. 1. Схема циркулярной экономики (ЭЗЦ). [Источник:VDMA].

В Германии в 2017 году 46,7% собранных пластиковых отходов было переработано во вторичное сырьё, 52,7% использованы для получения энергии (сжигание). В настоящее время ставится задача последовательного увеличения доли вторичного сырья для повторного использования. Для этого необходимо усовершенствовать существующие технологии для сбора, дробления, очистки, классификации, сортировки, сушки и агломерации вторичного сырья. Технические характеристики полученных рециркулятов должны удовлетворять требованиям конечного продукта.

На K-2019 было представлено большое количество системных решений, которые должны удовлетворить растущие требования индустрии пластмасс, в том числе в части вторичной переработки. Эти требования распространяются как на производителей полимеров, так и на потребителей изделий и на процесс утилизации. Часто фирмы-производители полимеров заявляют, что при создании своего нового марочного ассортимента они стремятся максимально обеспечить возможность вторичной переработки.

Отвечая требованиям ЭЗЦ и призыву Резолюции ЕС, многие объединения принимают и публикуют свои обязательства по решению этой проблемы (в том числе используя химические и растворные методы утилизации отходов пластмассовых изделий). Например, по добровольному обязательству VinylPlus (европейская ПВХ-индустрия) приняла «Программу устойчивого развития» по увеличению годовой нормы вторичной переработки до 800000 тонн к 2020 году и уменьшению потребления энергии и ресурсов во всей производственной цепочке. Программа устойчивого развития действует во всех 28 государствах-членах ЕС, а также в Швейцарии. С 2000 года уже переработано более 5 миллионов тонн отходов ПВХ, что позволило сэкономить около 10 миллионов тонн CO₂. Более подробно это направление изложено в последующих разделах. К сожалению, в России это важнейшее направление развития ЭЗЦ у крупных производителей пластмасс практически отсутствует.

Многие известные машиностроительные фирмы, главным образом из Германии, откликнулись на выполнение задач ЭЗЦ.

Фирма Egeta, известная как крупный производитель оборудования для рециклинга, которая продолжает совершенствовать оборудование, в т.ч. в части автоматизации, представила несколько передовых проектов на тему вторичной переработки пластмассовых изделий.

Фирма Bruckner Maschinenbau продолжает усовершенствование процесса двухосноориентированных плёнок в направлении создания замены многослойных барьерных ПП и ПЭ плёнок на «моноплёнки», что способствует упрощению их вторичного использования. С этой целью в технологическую цепочку перед поперечной ориентацией устанавливаются устройства нанесения слоя многофункционального покрытия, который после поперечной ориентации становится экстремально тонким, вплоть до наноразмеров. Из-за очень малой толщины слои не мешают сортировке и переработке, но обеспечивают, например, улучшение адгезии для последующей металлизации.

Фирма Reifenhauser демонстрирует новые возможности при производстве плоских многослойных барьерных плёнок. Усовершенствованные системы дозирования барьерных слоёв многослойной плёнки с интегрированной системой измерения и управления толщиной каждого слоя позволяют получать особо тонкие барьерные (РА или EVON) слои. Это даёт возможность производить много-

слоистую плёнку с массой барьерных слоёв менее 5% от общего веса многослойной плёнки. Такая барьерная плёнка на основании решения Центрального реестра упаковки ЕС пригодна для вторичной переработки. Это техническое решение способствует также существенному повышению экономики процесса.

Известная в мире компания Leistriz совместно с компаниями NGR и Kühne разработала технологическое оборудование и технологии, с помощью которых можно экструдировать гранулы вторичного r-PET и получать вспененный лист. Лист (плёнка) может быть использован для производства упаковки (вместо картона) в качестве альтернативы обычной композитной картонной упаковке, например, для свежего молока, что улучшает возможность утилизации упаковки.

Во многих странах ведутся значительные исследовательские работы по расширению областей применения вторичных пластмасс с учётом возможных изменений свойств первичного материала в процессе его переработки.

В Германии уже давно спроектировали и стандартизировали систему отвода вод от дорожных покрытий, основанную на использовании труб, фитингов и ёмкостей для сбора загрязнений из вторичных полиолефинов.

Фирма Cabot анонсировала новую серию черного Masterbatch, изготовленного из постиндустриальной сажи и вторично переработанных полимеров. Новые составы были разработаны и для увеличения количества вторичных ингредиентов в конечных продуктах. Новый материал серии TECHBLAK 85 подходит для использования в литье под давлением, компаундировании и в плёночных покрытиях.

На выставке Пласт Евразия также многие фирмы показали хорошие примеры по реализации ЭЗЦ. Так, фирма Tanrikulplastic выгодно покупает в разных странах, в т.ч. в Европе, около 40000 тонн в год смешанных отходов пластмасс, перерабатывает их на установках автоматизированной системы разделения полимеров и выпускает на их основе широкий ассортимент модифицированных вторичных полимеров для различного использования.

В информационных материалах выставки К-2019 было показано, что основные источники загрязнений мирового океана находятся в странах Юго-Восточной Азии, в том числе и в Китае. Очевидно, в связи с этим на специальной конференции по вторичному использованию пластмассовых отходов выступили ведущие Китайские руководители промышленности переработки пластмасс. Были заявлены амбициозные планы по вторичной переработке пластмасс, названные «11 + 5 городов с нулевыми отходами». Были сделаны четкие заявления о невозможности возвращаться в «эпоху без пластика». В упаковочной отрасли планируется широко использовать биопластики, а также ПЭ, ПП, ПВХ и другие полимеры, а также «специальные» пути и методы их вторичного использования. Нефтехимическая промышленность Китая будет опираться на возобновление использования пластмасс.

На Китай приходится треть мирового производства и треть мирового потребления пластмасс. Нет сомнений, что Китай очень быстро займет ведущую позицию в мире и по регенерации пластмасс.

Хотелось бы отметить, что в России технологические новации в области ЭЗЦ решить проще, например, путём закупок, а вот совместная работа бизнеса с законодательными и административными органами требует гораздо больше усилий.

Инновации в производстве и применении полимерных материалов

Полиэтилен (ПЭ)

Помимо создания крупных мощностей по производству полиэтилена, также целесообразно создание небольших, но гибких производств с учетом тенденции роста потребления высококачественных и экологичных полиэтиленов. Повышенные требования предъявляются к полиэтилену в специальных областях использования:

- Подземные и подводные высоковольтные кабели, где используются только специальные марки, в том числе с повышенной термостойкостью и высокой чистотой;
- Полиэтиленовые трубы для транспортировки питьевой воды: в последнее время в ЕС были резко ужесточены требования в отношении количества остаточных катализаторов, побочных продуктов, в т.ч. продуктов деградации и др.;
- Пластмассы медицинского назначения. Ассоциация немецких инженеров вводит новую инструкцию, в которой существенно возрастают требования к полимерному сырью.

Многие производители полиэтилена повышают требования к новым маркам, обеспечивающим, например, возможность экономии материалов за счёт более тонких стенок изделия с сохранением высоких прочностных свойств. Это обеспечивается за счёт применения мультимодальных видов ПЭВП, сочетающих высокую жесткость с хорошей стойкостью к растрескиванию под напряжением.

Решающий импульс развитию ЭЗЦ могут дать химические методы переработки и рециклинг полиэтилена.

В настоящее время в отрасли инвестируются значительные ресурсы в процессы пиролиза или газификации полиэтиленовых отходов. Долно этих методов переработки стремятся увеличить за счет сбора полимерных фракций, не подлежащих вторичной переработке традиционными методами типа механического рециклинга. Одним из примеров такого сотрудничества является совместная работа LyondellBasell с технологическим институтом в Карлсру'. Получение синтез-газа при газификации или масел в результате пиролизического разложения в качестве замены нефти позволило бы решить проблему смешанных и загрязнённых отходов.

Еще один путь ЭЗЦ – это использование возобновляемого сырья. Спрос на такие виды ПЭ на биологической основе увеличивается. Известным примером является полиэтилен на основе сахарного тростника марки "I'm green PE" бразильского поставщика Braskem, Сан-Паулу.

Полипропилен (ПП)

Обращает на себя внимание тенденция использования различных сомономеров при производстве ПП, их влияние на чистоту полимера. Осуществляется активная замена старых производств. На массовые и гибридные процессы, такие как Spheripol и Spherizone от Lyondell Basell или Borstar от Borealis, приходится примерно 53% объема производства полимера, тогда как на газофазные процессы, такие как Unipol от Grace или Novolen от Lummus – около 44%.

Суспензионные процессы с применением растворителей используются для специальных целей, например, производства марок высокой чистоты, и составляют всего чуть менее 3%.

Широкое распространение получила политика создания специальных марок ПП для различных узконаправленных областей применения, например:

- фирма Borealis представляет марку RF 777МО, которая отвечает необходимым требованиям для производства пластмассовых крышек. Изделия из этой марки нейтральны к запаху и вкусу, имеют улучшенную текучесть (ПТР = 20 г/10 мин), а использование нуклеаторов приводит к стабильности размеров и высоким механическим свойствам.
- для мягких нетканых материалов предлагается гомополимер с более высоким ПТР марки PP 514M12 фирмы Sabic и HL912FB фирмы Borealis, которые имеют низкий уровень летучих.
- слоистый композит, состоящий из двухосноориентированной полипропиленовой пленки (БОПП) и неориентированных слоёв пленки из ПП. Преимущество этой комбинации заключается в использовании БОПП с повышенными барьерными свойствами и широким спектром свойств неориентированной полипропиленовой пленки. Свойства неориентированных слоёв из полипропилена обеспечивают стабильность размеров при высоких температурах (стерилизация, горячее заполнение), высокую жесткость и одновременно высокую прочность. Использование различных видов моноплёнок из различных марок полипропилена позволяет получать композитные полипропиленовые пленочные материалы, с успехом заменяющие барьерные плёнки из различных типов полимеров, что упрощает проблему их утилизации. Однако для получения такой многослойной плёнки требуется для каждого слоя специальный марочный ассортимент полипропилена с особыми свойствами: ударопрочный сополимер BC918CT (Borealis), Engage (Dow Chemical) и другие.

Массовое развитие механической переработки отходов для многих направлений их использования требует подтверждения качества, по крайней мере, близкого к первичному полипропилену, для целого ряда квалифицированных областей применения. Часто для расширения использования этого вторичного сырья требуется поиск новых областей применения.

В рамках ЭЗЦ в ЕС рассматривается необходимость снижения объёма сжигания пластмасс и возможное использование химической рециркуляции.

В этой области Sabic работает с британской компанией Plastic Energy по производству Tascil в качестве основы для мономеров. Borealis сотрудничает с австрийской OMV, которая уже использует расширенную пилотную установку для своего процесса ReOil.

Многие потребители пластмасс в области упаковки ищут возможность замены традиционных полимеров. Несмотря на некоторый рост, реальная доля рынка биополимеров по-прежнему составляет около 1%, в то время как многие относят к биоразлагаемым типам даже такие полимеры, как био-ПЭ или био-ПЭТ. Следует также отметить, что возврат к традиционным материалам – металлу, стеклу или картону – обычно приводит к увеличению веса и объема выброса CO₂.

Сополимеры стирола

Очень хорошие эстетические и механические свойства стирольных полимеров значительно расширяются за счёт использования композитов, в том числе армированных волокон. Появились новые разработки марочного ассортимента для лазерного спекания, а также атмосферостойких видов пластика.

Целый ряд сополимеров стирола исследован на возможность декорирования их поверхностей лазерным лучом, что открывает новые возможности для применения таких изделий для внутренней отделки автомобилей. Разработчик Inios Styrolushen Group GmbH (Франкфурт, Германия) совместно с другими фирмами может в ближайшее время предложить эти процессы для автоиндустрии.

Функциональные органические/неорганические материалы марки StyLight (рис. 2) позволяют производить термопластичные многофункциональные композитные материалы. Они имеют очень хорошую жесткость при низкой плотности, поэтому подходят для особенно легких деталей во многих областях использования. Эти композитные материалы превосходят многие термопластичные изделия по жесткости и прочности (рис. 3). Композиты StyLight SAN значительно улучшают эстетику поверхности изделий. Высокая полярность SAN облегчает окраску, печать и фольгирование.

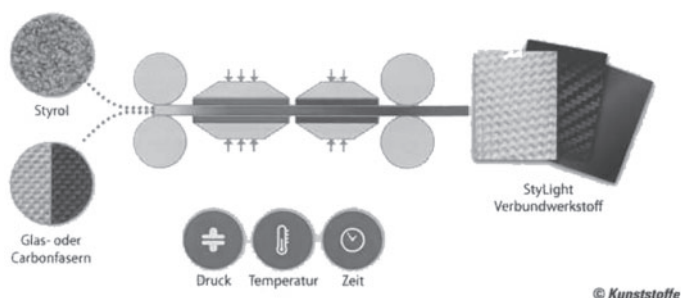


Рис. 2. Процесс StyLight в двухступенчатом прессе: предварительно пропитанные термопластичными стирольными пластиками полуфабрикаты обладают хорошими механическими свойствами и блестящей поверхностью (©Ineos Styrolution).

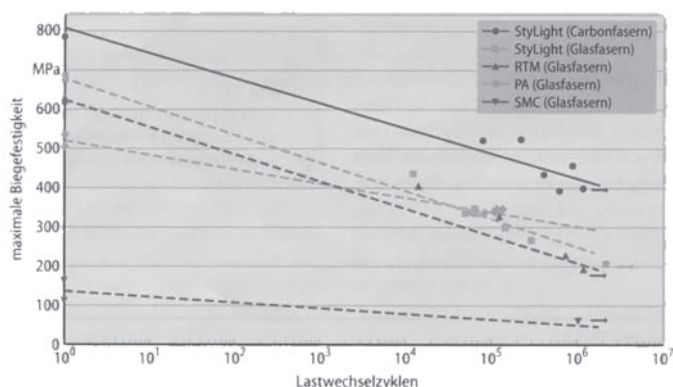


Рис. 3. Зависимость максимальной прочности на изгиб в соответствии с ISO 14125 от циклов нагружения при 23°C и относительной влажности 50%: стирольные пластики демонстрируют лучшие усталостные характеристики (© Ineos Styrolution).

*RTM – термореактивный полимер; *SMC – полиэфирный препрег.

Устойчивое к царапинам покрытие из полимочевины. Сополимер стирола Luran S KR 2864C, обработанный ColorForm, очень устойчив к царапинам благодаря покрытию на основе полимочевины. Это обеспечивает стабильное качество и, следовательно, повышенную устойчивость. Применение этого метода позволяет получать изделия с глянцевой поверхностью.

Производители стирольных пластиков также создали свою ассоциацию. Ассоциация Styrenics Circular Solutions (SCS) со штаб-квартирой в Брюсселе была основана в середине 2017 года. Одной из целей компании является содействие рециклингу с помощью химической переработки отходов. Ассоциация демонстрирует свою ответственность за внедрение ЭЗЦ.

Химический рециклинг – это процесс, который обеспечивает качество переработанного полимера, которое нельзя достигнуть другими методами. При химическом рециклинге пластиковых отходов полимерные макромолекулы деполимеризуются до мономеров (рис. 4). Полистирол является наиболее известным примером массового пластика, который может быть переработан с использованием этого метода.

С этой целью был основан междисциплинарный и финансируемый государством исследовательский проект ResolVe. Целью исследовательского проекта, возглавляемого отделом исследований и разработок Ineos Styrolution, является экономичное использование отходов полистирола (ПС) в качестве сырья для высококачественных новых пластиковых изделий.

Механический рециклинг •ограниченные квоты на утилизацию стирольных полимеров • Установленная процедура, но ограниченное применение сегодня	Растворный •например, для очистки использованных плит XPS • ограниченное применение 2019+	Деполимеризация • Новый PS из рециклированных PS изделий • нет ограничений в применении 2021+
---	---	---

Zeit

Рис. 4. Различные процессы переработки. Химическая переработка должна увеличить скорость переработки ПС (© Ineos styrolution).

Сотрудничество производителей пластмасс с разработчиками процессов химической переработки отходов, а также с переработчиками, сортировщиками и муниципалитетами, имеет важное значение для внедрения этих методов во всем мире. Для этой цели была создана система SCS, в которой участники объединяются в цепочку для создания ЭЗЦ. Это происходит не только в Европе, но и в Северной Америке.

Ineos Styrolution сообщила об успешном производстве полистирола из термически расщепленного вторичного полистирола после повторной очистки. Совсем недавно компания также объявила о сотрудничестве с компанией по утилизации и переработке отходов Indaver NV (Мехелен, Бельгия) для химической переработки полистирола.

АБС-пластики (акрилонитрилбутадиенстирол)

В ближайшие несколько лет ожидается рост потребления АБС-пластика за счёт рынка бытовой техники, электротехники и электроники. Новые разработки включают в себя марки АБС, наполненные стекловолокном, а также марки с более эффективной белой окраской.

Марочный ассортимент АБС разрабатывается не только для новых применений, но и для повышения экономичности и эффективности производства. В частности, производители бытовой техники и других изделий из АБС белого цвета хотят иметь возможность регулировать оттенки белого, а также получать недорогой предварительно окрашенный АБС «стандартного белого цвета». Благодаря уже имеющемуся пигменту в процессе экструзии или литья под давлением могут быть добавлены другие пигменты для получения точного оттенка белого цвета. Марка Terluran GP-35 White – это новый вид марки Terluran GP-35 натурального цвета, который является основой для других белых пигментов и содержит УФ-стабилизатор, что дает возможность значительно снизить расход суперконцентратов для получения требуемого качества материала. Terluran GP-35 White – это стандартная (многоцелевая) марка с хорошей текучестью и хорошей пластичностью, предназначенная для литьевых деталей с тонкими стенками или неблагоприятным соотношением длины течения к толщине стенок.

Марка АБС Novodur H801, армированная длинным стекловолокном, разработана несколькими партнерами специально для автомобильной промышленности. Она обладает высокой теплостойкостью, ударпрочностью и низким уровнем эмиссии летучих компонентов, а также низкотемпературной пластичностью, что важно для использования в салонах автомобилей.

Положительный баланс утилизации АБС практически невозможен из-за строгих требований в ряде областей применения. Всё же вторичные полимеры после модификации могут быть востребованы

в бытовой технике. Быстрый прогресс в технологии разделения и сортировки пластиковых отходов также позволяет использовать вторичный АБС разных цветов.

Однако поскольку каждая отдельная операция переработки термически нагружает пластик, все чаще предлагаются специальные добавки для компенсации влияния изменения свойств полимера при повторной переработке. Это повышает целесообразность рециклинга АБС и позволяет возвращать его в материальный цикл при сохранении высокого уровня свойств.

Поливинилхлорид (ПВХ)

Мировой спрос на ПВХ продолжает расти, и эта тенденция сохранится на ближайшие годы. Не только новые области применения изделий из ПВХ, но и существенное расширение существующих областей способствует росту объемов потребления ПВХ. Трубы и фитинги с долей 45% остаются самой большой областью применения. Это существенно отличается от доли аналогичного потребления ПВХ в России, несмотря на высокую надёжность и экономичность таких трубопроводных систем. Особенно важно обратить внимание на распространение ориентированных труб из жесткого ПВХ, обладающих высокой экономичностью.

В начале 2018 года была опубликована Стратегия ЕС по пластикам, где рассматривалась экономика замкнутого цикла. В этой части ЭЗЦ в индустрии ПВХ с ее добровольным обязательством по вторичной переработке ПВХ пионером считается VinylPlus. С 2000 года через VinylPlus было переработано более 5 миллионов тонн ПВХ. В 2018 году программа установила новый рекорд – 740000 тонн вторичного сырья, что означает экономию в 1,5 миллиона тонн CO₂. Таким образом, вполне достижима обещанная в 2020 году вторичная переработка ПВХ в объеме 800000 тонн в год. В сентябре 2018 года VinylPlus обязалась перед Комиссией ЕС предоставить не менее 900000 тонн к 2025 году и не менее 1 миллиона тонн переработанного ПВХ к 2030 году для производства новых продуктов в ЕС.

В долгосрочной перспективе к 2040 году VinylPlus, наряду с другими европейскими организациями, обязуется помогать перерабатывать и повторно использовать до 70% всех отходов пластиковой упаковки. Это сложная задача, которая требует разработки новых процессов химической переработки вторичного сырья. Переработка такого процесса развивается в рамках проекта Circular Flooring по переработке напольных покрытий из ПВХ. Он основан на процессе CreaSolv из Института Фраунгофера, Фрайзинг. Одним из важных аспектов процессов растворения является отделение пластификаторов и, таким образом, сохранение переработанного материала практически в первозданном качестве. Если эта разработка окажется успешной, она также может быть интересна для переработки других отходов композитов ПВХ.

Конечно, существуют также загрязненные и смешанные ПВХ-содержащие отходы других пластмасс, которые не подлежат механической вторичной переработке или переработке с помощью растворителей. В настоящее время они перерабатываются термически или используются в качестве заменителя топлива. В отрасли разрабатываются технологии переработки таких отходов в синтез-газ и, в конечном итоге, в основные химические вещества, тем самым замыкая цикл.

Полиэтилентерефталат

ПЭТ-бутылки могут быть переработаны в новую пищевую упаковку. Системы возврата и процессы утилизации уже давно созданы в промышленном масштабе. ПЭТ-бутылки, изготовленные из 100% вторичного сырья, уже имеются на рынке. Тем не менее, у ПЭТ имеется конкурент.

В течение многих лет полиэтилентерфталат (ПЭФ) рекламировался как сырье, альтернативное ПЭТ, на биологической основе. Терфталевая кислота в этом полимере заменена фурандикарбоновой кислотой, которая может быть получена из возобновляемого сырья, такого как С6-сахара, то есть моносахариды с шестью атомами углерода. Этот биополимер существует уже много лет.

ПЭФ обладает многими положительными свойствами. Это, скорее всего, вызвало несколько преувеличенные ожидания отрасли по запуску его промышленного производства. Температура стеклования ПЭФ (от 86 до 88°C) немного выше, чем у ПЭТ (от 69 до 74°C). Это указывает на более низкую диффузию или лучшие барьерные

свойства. Говорят, что кислородный барьер ПЭФ примерно в 6–10 раз выше, чем у ПЭТ. Это позволило бы использовать бутылки ПЭФ для чувствительных к кислороду продуктов, таких как пиво или соки, без дополнительных кислородных барьеров или активных поглотителей кислорода.

Барьерные свойства ПЭФ по углекислому газу и водяному пару соответственно в 4–6 и в 2 раза выше, чем у традиционного ПЭТ. С другой стороны, температура переработки примерно 235°C, что ниже, чем у ПЭТ (265°C). При производстве бутылок ПЭФ это приведет к пониженным энергозатратам по сравнению с ПЭТ. Но ПЭФ еще не представлен на рынке, и барьерные свойства были определены только на опытных образцах. Остается выяснить, подтвердятся ли упомянутые и ожидаемые более благоприятные свойства ПЭФ по сравнению с ПЭТ.

В то время как установки полимеризации ПЭТ мощностью 500000 тонн в год находятся в эксплуатации, для ПЭФ имеется перспектива установки с производительностью от 5000 до 10000 тонн в/год. Тем не менее, BASF отказалась от совместного проекта с Avantium под названием Synvina. Запуск ПЭФ на рынке был отложен до 2025 года. Но фирма Avantium сообщила, что хочет вывести ПЭФ на рынок в одиночку. Если проблемы полимеризации будут решены и ПЭФ появится на рынке, этот упаковочный материал может снизить зависимость от ископаемого сырья в долгосрочной перспективе.

Доля рынка бутылок для напитков, изготовленных из полилактидов (PLA), незначительна и поэтому не представляет серьезной конкуренции ПЭТ. PLA чаще используется в сфере общественного питания или в пленках в качестве альтернативы ПЭТ. Но и там их доля на рынке составляет менее 1%, как показали недавние исследования (источник: FNR). Упаковочная промышленность полагается на традиционную переработку, а не на биополимеры.

Бутылка ПЭТ рассматривается в средствах массовой информации как успешный пример ЭЗЦ. Дискуссия вокруг ЭЗЦ в основном связана с морским мусором. Все согласны с тем, что загрязнение океана не может продолжаться. Однако основные страны – источники загрязнений – находятся за пределами Европы. Эти страны в полной мере освоили потребление упаковки, но еще не разработали инфраструктуру ее утилизации.

Для достижения амбициозных европейских целей по вторичной переработке в настоящее время страны рассматривают возможность закупки у потребителей ПЭТ-бутылок. На сегодня в Европе существует десять стран с системами закупки использованных ПЭТ бутылок: Швеция (ввод в 1984 году), Исландия (1989), Финляндия (1996), Норвегия (1999), Дания (2002), Германия (2003), Нидерланды (2005), Эстония (2005), Хорватия (2006) и Литва (2016) (источник: Reloop). Такие страны как Франция, Великобритания, Ирландия, Мальта, Португалия, Турция и Румыния планируют ввести системы закупки ПЭТ. Такая система обеспечивает высокую чистоту вторичного ПЭТ.

Химическая переработка ПЭТ в настоящее время переживает возрождение. Соответствующие процессы были разработаны десятилетия назад, но никогда не применялись в промышленных масштабах. После очистки мономеры могут использоваться для полимеризации. Преимущество химической переработки для ПЭТ заключается в том, что, в отличие от традиционной механической переработки, могут перерабатываться даже плохо подходящие для механической переработки многокомпонентные изделия, такие как многослойная пленка, текстиль или напольные покрытия. В результате доступное количество вторичного ПЭТ-сырья может сильно возрасти.

Полибутилентерефталат (ПБТ)

Кристаллизующийся материал, пригодный для литья под давлением, применяется для производства многих технических изделий. При среднем росте более 4% за последние пять лет глобальное потребление ПБТ в 2018 году достигло около 1200 тыс. тонн.

Рост рынка ПБТ естественным образом связан с устоявшимися рынками автомобилей и автомобильной электроники, электротехники.

Диапазон материалов, подходящих для этих отраслей, включает специально адаптированные продукты, которые могут быть, например, особенно легкотекучими, устойчивыми к гидролизу, огнестойкими или очень легко поддающимися лазерной сварке.

В области автомобильной электроники в основном преобладал спрос на материалы с особенно низким содержанием галогенов.

Соединения галогенов, способных к миграции, особенно в ионной форме, могут стимулировать или запускать процессы коррозии на электронных контактах. Материалы ПБТ соответствуют таким требованиям благодаря своим химическим свойствам.

Есть и новые области применения для проводов с высоким напряжением. Например, используются специальные высоковольтные разъемы, которые должны быть выполнены в сигнальном цвете RAL 2003 (пастельный оранжевый). На рынке уже существует спрос на цветные материалы по RAL 2003 с огнестойкими свойствами.

ПБТ конкурирует с ПП в секторе упаковки. В последние годы стали доступны типы ПБТ с низкой вязкостью, пригодные для литья под давлением, например, для тонкостенных капсул для кофе. В этой области ПБТ конкурирует с классической пластиковой упаковкой, часто из полипропилена. Его хорошие барьерные свойства как по отношению к влаге, кислороду или воздуху, так и запахам, говорят в пользу ПБТ. Сопоставимые барьерные свойства могут быть достигнуты только в классических упаковочных материалах, например, с использованием многослойных систем. Хорошие барьерные свойства ПБТ остаются его основным преимуществом для использования в производстве упаковки и обеспечивают экономичную эффективную и упрощенную утилизацию.

Совсем недавно появилась новая разработка от BASF – Ultradur B6560M2 FCTF. Этот продукт является первым видом ПБТ, разработанным для термоформования (TF). ПБТ показывает относительно резкий переход из расплава в затвердевшее состояние. Новая разработка предлагает материал с высокой вязкостью расплава, а также с широким диапазоном температур затвердевания. Это обеспечивает эффективную экструзию пленки на первом этапе и последующий процесс термоформования. Материал подходит для сектора упаковки, например, для производства чашек и подносов. Но его также можно использовать и в технике.

ЭЗЦ для сравнительно малотоннажного материала требует специального подхода, особенно для таких изделий как бутылки из смесей ПБТ + ПЭТ. Кроме того, использование вторичного сырья из таких источников в изделиях для электроники невозможно.

Одним из вариантов может быть процесс извлечения из таких изделий пиролизного масла. Это пиролизное масло может заменить нефть на нефтяной основе, которая расщепляется крекингом на химическое сырье, которое снова становится доступным для любого химического синтеза.

В долгосрочной перспективе ожидается глобальный рост производства материалов на основе ПБТ как в ключевых областях применения, таких как автомобильная электрика и электроника, так и на новых рынках, и новые возможности переработки, например, экструзия, расширят спектр областей применения.

Полиамид (ПА)

Компаунды заменяют ПА 66. Серия Nylaforce Dynamic от Brenntag GmbH является примером компаундов ПА 6 для замены ПА 66 для применения при высоких динамических нагрузках. Такой материал содержит 50 и 60% стекловолокна и характеризуется высокой прочностью на разрыв и эластичностью. В настоящее время Lanxess запускает Durethan P, новую серию компаундов ПА 6 с высокой прочностью. Содержание стекловолокна в них составляет от 30 до 60%. В автомобилестроении они являются альтернативой ПА 66 для масляных поддонов, модулей масляного фильтра, подшипников двигателя и шасси, соединительных тяг и систем пневматических пружин.

Цены на компаунды с красным фосфором в качестве антипиренов резко возросли. Экономичной альтернативой таким композициям с 25% стекловолокна является, например, не содержащий галогенов антипирен Durethan BKV25FN04 от Lanxess. Помимо всего прочего, это подходящая замена для изготовления катушек и статоров.

Из соображений безопасности одним из основных требований является высокая огнестойкость пластмасс. Обычно требуется классификация в тесте UL94. Марка Durethan BKV45FN04 соответствует этим требованиям. Благодаря своей очень высокой жесткости и прочности она подходит для ряда деталей аккумуляторных батарей. ПА 6 теперь также доступен в оранжевом цвете по RAL 2003. Марка полимера относится к ряду композитов оранжевого

цвета, разработанных компанией Lanxess, цвет которых устойчив даже при воздействии тепла. Они предназначены для пластикового корпуса токоведущих компонентов, таких как высоковольтные разъемы, находящиеся под более высоким напряжением. Эти изделия помечаются оранжевым цветом.

BASF и ещё примерно 30 международных компаний основали «Альянс по переработке пластиковых отходов». Химическая группа, работающая в Людвигсхафене, запустила проект под названием ChemCycling, целью которого является химическая переработка пластиковых отходов, когда они термохимическим способом превращаются в сырье, из которого создаются новые химические продукты, в том числе материалов, ранее не подлежащих вторичной переработке, например, многослойных или загрязненных пластмассовых изделий.

Также с использованием химического процесса, разработанного APK Aluminium und Kunststoffe AG, Мерзебург, могут быть переработаны многослойные пленки из ПЭ и ПА. Процесс разделения за счет растворителя приводит к получению чистых гранул со свойствами, подобными новым продуктам. Промышленная система, разработанная итальянской группой компаний Aquafil, Arco, использует отходы, содержащие ПА 6 (такие как старые рыболовные сети, ковровые или жесткие ткани), для химического восстановления капролактама. Затем его полимеризуют и используют для производства волокон из ПА 6, прежде всего для текстильной промышленности.

Полиметилметакрилат (ПММА)

В отличие от предыдущих лет, на продажи не оказывают сильного влияния отдельные области применения, как, например, устройства подсветки, используемые в телевизорах с плоским экраном. Скорее, рост основан на общем увеличении числа областей применения.

Специальный материал для оптимального освещения в теплицах. Благодаря исключительному светопропусканию ПММА применяют не только в телевизорах с плоским экраном, мобильных телефонах, декоративных дизайнерских светильниках и в подсвечиваемой рекламе, но также как часть функционального и энергосберегающего освещения для офисов и супермаркетов, улиц, спортивных арен и общественных мест. ПММА обеспечивает высокую точность изображения при изготовлении линз. Эта оптика может направлять свет настолько точно, что светодиодные светильники освещают большие площади равномерно и в то же время энергосберегающим образом.

Линзы из ПММА используются не только в светильниках. В теплицах нового типа в Нидерландах используются кровельные панели, которые содержат бесчисленное количество маленьких линз, изготовленных из специальной марки Plexiglas Solar. Они фокусируют солнечный свет, преобразуя солнечную энергию в тепловую и снижая энергопотребление.

Специальные марки ПММА модифицированы таким образом, что материал пропускает определенные световые длины волн, которые необходимы растениям для их роста, и в то же время он еще более устойчив к ультрафиолетовому излучению, чем стандартные виды.

Атмосферостойкость ПММА также используется в строительстве. Даже стандартный материал устойчив к ультрафиолетовому излучению благодаря своей молекулярной структуре. Он всё больше находит применение в качестве остекления дверей и элементов фасада.

Поликарбонат (ПК)

Крупнейшими потребителями ПК являются отрасли электроники, электротехники и бытовой техники – 35%; автомобильная промышленность – 20%. Применение ПК для корпусов светодиодов – 5%. При этом ожидается увеличение объемов производства светодиодов в связи с их экономичностью.

Расширяется применение композитов на основе ПК с волокнистыми наполнителями. Изделия из таких композитов лёгкие и прочные с хорошими поверхностными свойствами. Ожидается их опережающее развитие в электро- и электронной технике, в автостроении и в производстве спортивных товаров

Крупные производители ПК интенсивно работают над созданием системы ЭЗЦ в производстве и применении ПК и сокращением выбросов CO₂. Фирма Covestro рассматривает ЭЗЦ как

главную задачу устойчивого развития и стремится построить ЭЗЦ по всей цепочке экономики, от производства ПК, изделий из него и до повторного использования. В дополнение к механической переработке, термическое и химическое расщепление полимерных цепей ПК возможно без особых усилий, так что мономеры ПК могут снова использоваться. Из состава смешанных отходов его также можно восстановить – идентифицировать с использованием ИК-спектроскопических методов, отсортировать и переработать.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)

ПЭЭК относится к группе полиарилэфиркетонов (ПАЭК). Изделия из ПЭЭК имеют малый вес, высокую прочность и хорошую устойчивость к износу, высоким температурам, усталости и агрессивным химическим веществам. Это позволяет изделиям дольше эксплуатироваться и способствует свободе проектирования и экономичности.

Компания Victrex plc., Торнтон-Кливли (Великобритания) полностью специализируется на производстве ПЭЭК и ПАЭК. Ее производственные мощности составляют 7000 т/год. Компания также разрабатывает специальные марки материалов и изделий из них для отдельных отраслей и областей применения.

Компания разработала специальные марки ПАЭК при изготовлении прочных изделий методом лазерного спекания. Процесс обеспечивает более высокую скорость формования и повышенную прочность изделий по оси *z*. Это дает возможность получения изделий с прочностью, сопоставимой с изделиями, полученными методом литья под давлением.

Термопластичные композиты все больше используются в аэрокосмической промышленности, они позволяют значительно снизить вес конструкции. Широко используемые термопластичные препреги дают хорошие результаты по сравнению с термореактивными материалами (полиэфирами и др). При этом они не требуют дополнительного уплотнения в автоклавах.

Материал марки Victrex CT 200 был недавно разработан для производства уплотнителей для экстремально низких криогенных температур. Материал обеспечивает лучшее уплотнение по сравнению с обычно используемыми материалами, такими как политетрафторэтилен (ПТФЭ), и он обладает также высокой стойкостью к ползучести при повышенных температурах.

Дальнейшее развитие позволило использовать ПЭЭК также в производстве разъемов Rampart Products, Хьюстон (Техас, США). Компания разработала полимерный материал для нового соединителя, используемого для передачи энергии и данных в буровом оборудовании, обеспечивающий надежное электрическое соединение при температуре 200°C и давлении около 1380 бар, защищающее дорогие датчики и электронику.

Широкое распространение получили изделия для хирургии, в частности, импланты из ПЭЭК, которые успешно заменяют стальные. Сегодня число используемых имплантов возросло до девяти миллионов, включая зубы, детали позвоночника и ортопедических зон. Улучшенный материал PEEK-Optima HA, разработанный фирмой InVivo Biomaterial Solutions, обеспечивает модуль упругости, подобный модулю упругости костей.

Инновации в технологиях и оборудовании для переработки пластмасс

На выставке K-2019 было представлено большое количество оборудования, как правило, действующего и крупнотоннажного.

Особое впечатление производила демонстрация работающего высокопроизводительного оборудования, установленного в одном и том же зале, выпускающего многослойные плёнки методом экструзии с раздувом. Ведущие мировые фирмы: Reifenhäuser Group, WittmannBattenfeld, KuhneGroup, MACCHI, Windmüller&Hölscher и другие представили свои достижения в этой области.

Основные тенденции в области конструкций оборудования для переработки пластмасс:

- продолжение политики Industry 4.0, заложенной ещё в экспозиции предыдущей выставки;
- дальнейшее повышение автоматизированного управления процессами переработки пластмасс;
- увеличение производительности оборудования и габаритов выпускаемых изделий;

- роботизация оборудования, прежде всего в процессах производства литьевых изделий, где уже используются системы, состоящие из нескольких роботов.

Производители оборудования также откликнулись на требования ЭЗЦ. Среди большого количества технологий и оборудования, представленного на K-2019, подтверждающими эти тенденции можно назвать следующие:

- фирма Milacron показала новую сервогидравлическую двухплитную литьевую машину. Машина охватывает диапазон усилия смятия от 13000 до 60000 кН и доступна по мощности моделей в трех уровнях производительности. Модель на 60000 кН оснащена шнеком 230 мм. Два параллельных узла впрыска обеспечивают быстрый набор дозы расплава для впрыска. Основное внимание Milacron уделяет продукции для автомобильной промышленности, потребительским товарам, строительству, упаковке и бытовой технике.

- фирма Kiefel, одна из лидеров по производству вакуумформовочного оборудования, представила на выставке новую высокоскоростную установку KTR 5.2 Speed для производства упаковочных ёмкостей, в т.ч. и одноразового использования. Несмотря на значительно увеличенную производительность, установки не требуют больших производственных площадей. Разработчики подумали обо всем: от управления процессами транспортировки пленки (рулонного материала), нагрева, станции формования, подачи воздуха в пресс-форму, охлаждения инструмента, смены инструмента до последующей оптимизированной автоматизированной упаковки изделий в картонные коробки. Возможно увеличение технологических циклов до 50 в минуту и увеличение силы штамповки до 400 кН. Длинный радиатор обеспечивает точное распределение тепла, идеально подходящее для полипропилена. Кстати, это один из примеров, когда предприятия, несмотря на критику одноразовой посуды, продолжают совершенствовать технологии и оборудование для её производства.

- фирма WernerKoch, специализирующаяся на производстве систем смешения и дозирования пластмасс, представила инновации в этой области. Фирма придает большое значение простоте подключения систем к основному оборудованию, удобству в обращении с перерабатывающим оборудованием благодаря мобильным и гибким контроллерам SLT и MCT. Для этого используется простой и интуитивно понятный интерфейс, который отображается на 7-дюймовом сенсорном экране. Необходимые параметры процесса рассчитываются полностью автоматически контроллером. Результатом является стабильно равномерный результат дозирования. В систему интегрированы расширенная память рецептов смесей и удобное управление ими, пароль и пользовательская иерархия, вывод аварийных сигналов и аварийных сообщений, история аварийных сигналов и многое другое. Благодаря легкой интеграции в корпоративную сеть через интернет потребители получают возможность централизованного контроля дозирования. Система создаёт все предпосылки для цифровой автоматизации подачи материала и имеет возможность постоянно оптимизировать отдельные этапы процессов при наличии данных по качеству конечной продукции и производительности процесса.

- фирма Arburg (производитель литьевых машин) обеспечивает прямое измерение внутреннего давления и температуры расплава, а также «дыхания» инструмента в режиме реального времени, что значительно повышает уровень автоматизации управления процессом, его производительность и качество изделий. Это улучшает технологические параметры процесса, особенно при нестабильном качестве сырья, в т.ч. вторичного.

- новый процесс пенообразования за счёт совмещения физического и химического методов продемонстрировала фирма Protec Polymer Processing. Физическое вспенивание пластиковых деталей осуществляется с помощью производственного раствора Somos Perfoamer. Фирма представила инновационный процесс литья под давлением вспененных изделий. Установка сочетает простоту управления процессами химического пенообразования с использованием повышенного давления физического пенообразования. Даже при небольшой толщине стенки изделия возможно получить хорошие результаты вспенивания и, следовательно, значительную экономию материала.

Усовершенствованную систему для очистки литьевых форм и инструментов сухим льдом представила фирма Cold Jet. Новая

очистительная машина PCS 60 может быть лучшим вариантом, когда речь идет о чистке инструментов на месте без риска появления остатков, вызывающих истирание. Машина представляет собой новую технологию струйной обработки сухим льдом и может установить стандарты для очистительных систем в ближайшие годы. PCS 60 оснащена запатентованной системой контроля частиц Cold Jet (PCS). Сухой лед разрезается на ромбовидные частицы необходимых размеров, и это дает пользователю большую гибкость для очистки многих типов поверхностей, таких как поверхности литевых форм, шнеков и даже заусенцев на деталях.

Фирма Colines, лидер по производству оборудования для изготовления многослойных высокоэффективных листов (по отношению массы к прочностным и изгибающим нагрузкам) с внутренним пузырчатым слоем, представила образцы новой продукции – теперь уже с двойным внутренним пузырчатым слоем. Технология позволяет оснастить линию несколькими различными ячеистыми матрицами в соответствии с конкретными требованиями потребителя (рис. 5).

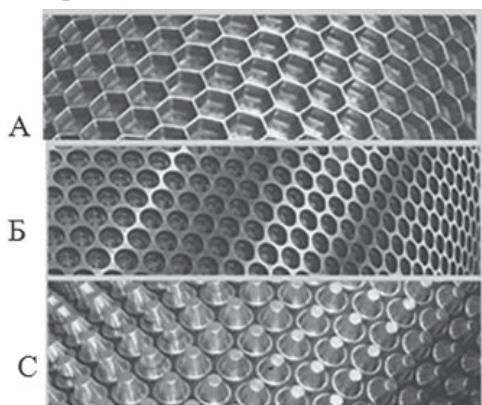


Рис. 5. Различные структуры многослойных листов: А – шестиугольная/сотовая структура, Б – пузырчатая структура, С – коническая (источник: фирма Colines).

Дополнительный средний лист в конструкции листа добавляется в версию, называемую BUBBLE GUARD® BOARD Duplex. Это решение создает прочную симметричную структуру с двумя пузырчатыми слоями, придающую листу высокую механическую прочность в сочетании с легкостью конструкции (рис. 6).

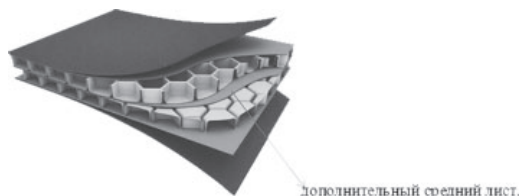


Рис. 6. Конструкция BUBBLE GUARD® BOARD Duplex, выпускаемая фирмой Colines.

Модель BUBBLE GUARD® BOARD Simplex предназначена для компаний, которым необходимо производить высокопрочные листы и доски весом не более 1500 г/м², как правило, для изготовления тары для транспортировки тяжелых грузов, а также для таких областей как автомобилестроение и полиграфия. Отличительной характеристикой линии BUBBLE GUARD® BOARD Simplex является специально разработанная технология для производства листов с чрезвычайно низкой плотностью, до 100 г/м², сохраняющих при этом высокие свойства прочности на изгиб.

Фирма Colines показала в действии экструзионную установку ALLrollEXALLrollEX 3000 плоскошелевой экструзии стретч-плёнки шириной 3 метра с высокой производительностью, скоростью и с экономным расходом энергии.

Научно-исследовательские центры и их значение

На выставке были широко представлены результаты работ институтов высшей школы и научно-исследовательских центров в области производства пластмасс и их переработки. Появилось значительное количество результатов совместной деятельности научно-исследовательских центров и промышленных фирм не только по отдельным

видам исследований, но и по высококвалифицированному техническому обслуживанию промышленных предприятий. Например, два новых центра технического обслуживания в США и Европе анонсирует фирма Polyplastics. Центр технических решений (TSC) в штаб-квартире в США уже открылся. Теперь аналогичное подразделение создано в европейском филиале в Раунхайме. Кроме того, Polyplastics будет постоянно представлять клиентам свои возможности по определению химических характеристик, анализу дефектов в изделиях и другие возможности технологической поддержки.

Фирма по производству литевых машин Haitian (Китай) заключила договор с Рейнско-Вестфальским техническим университетом (RWTH, Aachen) по дальнейшему совершенствованию автоматизации процесса в литевом оборудовании.

Хотелось бы обратить внимание, что в России необходимо шире использовать возможности ведущих кафедр ВУЗов по оказанию технической помощи, совершенствованию технологий и созданию новых процессов в переработке пластмасс. Кафедра Санкт-Петербургского университета проводит обучение и повышение квалификации специалистов на современном европейском оборудовании. Кафедра МИТХТ много лет успешно сотрудничает с Группой ПОЛИПЛАСТИК на взаимовыгодных условиях. Желательно и далее наиболее полно использовать потенциал высшей школы для взаимовыгодного сотрудничества с предприятиями отрасли. А возможности использования опыта научно-исследовательских центров за рубежом могут быстрее вывести промышленность пластмасс на передовой уровень.

На К-2019 научно-исследовательские центры показали большое количество работ по автоматизации и контролю качества готовых изделий, в частности, по усовершенствованию технологии 3D печати. До сих пор, чтобы обнаружить дефекты печати на 3D принтере, такие как неровности или полости во внутренней структуре, необходимо провести рентгеновское обследование. В будущем качество изделия должно быть проверено уже во время печати. В рамках исследовательского проекта «Quali3D – Оптическое тестирование качества для экструзионной 3D-печати» в институте IPH (Ганновер) разрабатывают оптическую измерительную систему, которая может быть интегрирована в экструзионный 3D-принтер. Алгоритм обработки изображений предназначен для автоматической оценки полученных фотографий и выявления дефектов.

В 2019 году отмечали 70 лет всемирно известному научно-исследовательскому институту по переработке пластмасс ИКТ (Stuttgart) при RWTH (Aachen). На международном научно-техническом colloquium в честь этой даты одной из главных тем было обсуждение вопросов экономики замкнутого цикла.

Институт ИКТ проводит широкий спектр работ по формированию композиций на основе коротких, длинных и непрерывных армирующих волокон. Полуфабрикат изделия забирается роботом, нагревается во время движения за счёт электросопротивления и помещается в форму для литья под давлением. Впоследствии полуфабрикат в форме покрывается полимером. Этот метод обеспечивает чрезвычайно короткое контролируемое время нагрева, экономит энергию и позволяет перерабатывать композиционные материалы с высокой вязкостью или с длинными волокнами без разрушения последних.

Лейбниц-Институт по исследованию полимеров (IPF, Dresden) считается ведущим институтом в Германии в переработке пластмасс.

Институт имеет четыре главных направления исследования:

- синтез и оптимизация полимерных систем, в т.ч. нанокompозитами и расширенной областью их применения;
- управление сложными биологическими механизмами с помощью функциональных полимерных материалов и разработки новых материалов для медицины;
- создание и исследования полимерных сетчатых высокомолекулярных структур;
- управление структурой полимеров в процессе их производства, формирования и конфекционирования.

Авторы надеются, что основные тенденции развития промышленности пластмасс, отмеченные в обзоре, найдут отражение в практическом использовании в России.

Пути решения проблемы снижения токсичности композиционных древесных материалов на карбамидо-, фенолоформальдегидных олигомерах

Ways to solve the problem of reducing the toxicity of composite wood materials based on urea-, phenol-formaldehyde oligomers

Е.М. РАЗИНЬКОВ, К.А. КОРОЛЕВА, Я.В. БЕЗНОСКО

E.M. RAZIN'KOV, K.A. KOROLYOVA, YA.V. BEZNOSKO

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

Композиционные древесные материалы в виде древесно-стружечных плит (ДСтП) на карбамидоформальдегидных смолах (марок КФ-МТ-15, КФ-НФП и др.) широко используются при производстве мебели. Однако одним из основных недостатков плит является их повышенная токсичность, связанная с выделением из них вредного для человека газа – формальдегида, допустимый уровень которого в виде предельно-допустимой концентрации (ПДК) в воздухе жилого помещения не должен превышать 0,01 мг/м³ воздуха. В работе показано одно из решений проблемы снижения токсичности ДСтП.

Ключевые слова: композиционный материал, древесно-стружечная плита, формальдегид, акцепторы формальдегида

Composite wood materials in the form of chipboards based on urea-formaldehyde resins (grades KF-MT-15, KF-NFP, etc.) are widely used in furniture production. However, one of the main shortcomings of chipboards is their toxicity associated with the release of a gas harmful to humans – formaldehyde. Its maximum permissible concentration in the air of a residential building should not exceed 0,01 mg per m³ of air. The paper shows one of the solutions to the problem of reducing the toxicity of chipboards

Keywords: composition material, chipboard, formaldehyde, formaldehyde acceptors

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-61-64

Введение

Как показали наши исследования, в связи с низким ПДК производимые в настоящее время отечественной промышленностью плиты по ГОСТ 1632-2014 [1] можно эксплуатировать в жилом помещении только при малой насыщенности ими объема помещения. Лишь при такой насыщенности в воздухе помещения концентрация формальдегида будет на уровне ПДК. Так, например, для жилого помещения площадью 20 м² (с высотой потолка 2,5 м) предельная насыщенность при использовании корпусной мебели, составит всего 4,2 м²/м³ воздуха при условии, что мебель изготовлена из плит с классом эмиссии формальдегида Е1. При использовании плит класса Е0,5 она составит 6,56 м²/м³ воздуха. При наличии в комнате мебели для сидения и лежания, кроватей с мягкими спинками и элементами или напольных покрытий эта насыщенность будет еще меньше и составит от 1,15 до 2,6 м²/м³ воздуха. В действительности в подавляющем большинстве жилых помещений насыщенность плитами объема воздуха намного больше.

Постановка проблемы

В таблице 1 приведены требования к ДСтП по выделению из них формальдегида. Однако 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 плит из ДСтП выделения формальдегида превышают норму в 17, а из OSB – в 15 раз [11]. Этот недостаток плит является большой проблемой при использовании их в жилых помещениях.

Целью нашей работы являлось выявить основные факторы, оказывающие влияние на выделение из плит формальдегида, и на основе своих исследований сформулировать рекомендации по снижению токсичности ДСтП.

На выделение формальдегида из плит оказывает влияние большое количество факторов.

Таблица 1. 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
Е0,5	до 4,0 включ.	до 0,08 включ.
Е1	от 4,0 до 8,0 включ.	от 0,08 до 0,124 включ.
Е2	от 8,0 до 20,0 включ.	от 0,124 до 0,5 включ.

Мольное соотношение карбамида к формальдегиду при производстве смол является одним из главных факторов, оказывающих влияние на содержание свободного формальдегида в готовых смолах.

Основные особенности изготовления малотоксичных смол связаны с уменьшением в исходной рецептуре избытка формальдегида, а также изменением технологических режимов конденсации смол с целью более полного связывания формальдегида в готовой смоле. Однако снижение в рецептуре избытка формальдегида связано с технологическими трудностями производства смол, так как для получения смол с хорошей клеящей способностью необходим определенный избыток формальдегида.

В настоящее время получены малотоксичные смолы с мольным соотношением карбамида к формальдегиду (К:Ф от 1:1 до 1:1,28); КФ-02М и КФ-02 (ТУ 13-2700005-176-89); СК-75 (ТУ 13-194-74); КФ-МТ-15КП (ТУ 13-11-01-89); КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88); КФ-01 (ТУ 011-13-04-08-87); КФ-НФП с содержанием свободного формальдегида 0,10–0,15%.

В значительном количестве работ [3–9] указывается, что чем больше содержание свободного формальдегида в смоле, тем сильнее его эмиссия.

Модификация смол. Для снижения выделения из смол формальдегида применяют способ их модификации – добавление к смолам меламина, терпеновой и других кислот.

Длительность хранения смол оказывает влияние на содержание в смолах свободного формальдегида. Причиной этому является углубление процесса поликонденсации смол.

Расход смолы или ее содержание в ДСтП оказывает большое влияние на выделение формальдегида из готовых плит. Количество выделяющегося из плит формальдегида не пропорционально количеству внесенной в них смолы, но чем больше в ДСтП смол, тем выше токсичность плит.

Концентрация и полнота отверждения также оказывает влияние на выделение из плит формальдегида. Повышение концентрации смолы способствует снижению выделения из плит формальдегида.

Температура и продолжительность прессования плит. Температура и продолжительность прессования оказывают большое влияние на выделение из плит формальдегида. Повышение температуры и продолжительности прессования способствует увеличению выделения формальдегида из плит во время их прессования, а следовательно, уменьшают его количество в готовых плитах.

Режим сушки древесных частиц (стружки) также оказывает влияние на выделение из плит формальдегида. При сушке древесных частиц выделяется формальдегид за счет термических и гидролитических реакций разложения древесины. Так при сушке стружки от влажности 12% до 5% выделение формальдегида не настолько значительно, а после 5% – более значительно.

Термообработка плит приводит к увеличению выделения формальдегида в 1,4–1,8 раза в зависимости от продолжительности выдержки плит после изготовления и температуры воздуха в испытываемой камере, что связано с деструкцией смолы. Из зарубежных данных также известно, что при воздействии температуры на готовые плиты смолы в них подвергается деструкции, в первую очередь гидролитическому разложению, что способствует дополнительному выделению формальдегида. Термообработка плит на карбамидоформальдегидном связующем приводит к снижению (почти в два раза) выделения из них формальдегида.

Температура воздуха окружающей среды. Температура воздуха окружающей среды оказывает значительное влияние на выделение из плит формальдегида. С увеличением температуры растет и выделение из плит формальдегида.

Относительная влажность воздуха оказывает влияние на концентрацию формальдегида в воздухе помещения, в котором эксплуатируются плиты. Повышение относительной влажности воздуха выше 60% приводит к увеличению концентрации формальдегида в воздухе, а понижение ее ниже 60% – к уменьшению.

Насыщенность плитами объема воздуха. Насыщенность по общепринятой терминологии – это отношение площади поверхности материала к объему помещения. Увеличение насыщенности плитами объема воздуха приводит к росту концентрации в нем формальдегида.

Величина и кратность воздухообмена оказывают влияние на концентрацию формальдегида в воздухе. С увеличением воздухообмена концентрация в воздухе формальдегида снижается, а интенсивность его выделения возрастает.

Использование методов обработки и отделки. Метод ФД-ЕХ фирмы Веркор (Бельгия) основан на трехступенчатой обработке готовых плит в камерах, последовательно расположенных друг за другом [9].

В одной части камеры плита обрабатывается аммиаком, в другой – с поверхностных слоев удаляется аммиак путем вентиляции. В третьей части камеры плита обрабатывается воздухом, насыщенным муравьиной кислотой, чтобы избежать выделения из плиты аммиака. Аммиак, взаимодействуя с муравьиной кислотой, образует соль – муравьино-кислый аммоний.

Образующаяся соль вступает в химическое взаимодействие с находящимся во внутренних слоях формальдегидом, снижая тем самым его выделение в окружающую среду.

Плита покидает камеру, пройдя через секцию обработки.

По данным фирмы Веркор, физико-механические свойства плит из-за обработки их в камере не изменяются.

В камере можно обрабатывать плиты как непосредственно после их прессования, так и плиты, находящиеся на складе готовой продукции. Общее время нахождения в камере одной плиты толщиной 12 и 20 мм составляет соответственно 4 мин. 30 с и 6 мин. 50 с.

Обработка плит влагой и сернистым газом состоит в следующем. Плиты помещают в камеру, в которую подают пар. Пар, смешиваясь с воздухом, распределяется вентиляторами по объему камеры (на 1 кг сухого воздуха приходится около 13 кг воды). Затем в камеру подают сернистый газ (соотношение сернистого газа к воздуху 50:106). Выдержка плит в камере производится около 80 часов. При этом выделение формальдегида из древесностружечных плит уменьшается на 50–75%.

Обработка плит в атмосфере аммиака основана на выдержке плит в закрытом помещении в атмосфере аммиака. Количество аммиака составляет около 0,8–1,0% от массы плит. Такой метод обработки позволяет снизить в 3,3 раза количество выделяющегося из готовых плит формальдегида. По мнению автора [10], аммиак связывает латентные кислоты, находящиеся в древесных частицах, и тем самым способствует снижению выделения из плит формальдегида.

Кроме этих методов применяют другие – обработка плит горячим и холодным воздухом в специальных камерах, карбамидом, растворенным в поливиниловом спирте, казеином или гидразин-сульфатом, дисперсиями, поливиниловыми спиртами, поливинилхлоридными с различными присадками.

Одни из этих методов основаны на испарении из плит влаги, вместе с которой удаляется формальдегид (обработка плит воздухом), другие – на связывании химическим веществом выделяющегося из плит формальдегида.

Однако такие методы, хотя и позволяют снизить выделение формальдегида из готовых плит, но в недостаточной степени.

Отделка плит шпоном, бумагой, лаками, красками значительно снижает выделение из плит формальдегида. Облицовывание плит березовым шпоном, отделка их полиэфирным лаком, масляной краской дает возможность уменьшить количество выделяющегося из плит формальдегида до 6 раз по сравнению с контрольными образцами.

Использование в технологии ДСтП акцепторов формальдегида. По различным отечественным и зарубежным данным наиболее эффективным методом снижения выделения формальдегида из плит является метод, основанный на использовании в процессе производства плит акцепторов формальдегида, т.е. химических веществ, которые в процессе производства плит эффективно вступают с формальдегидом в реакцию взаимодействия. Сложность вопроса поиска таких веществ состоит, во-первых, в том, что по известным литературным данным формальдегид взаимодействует с ограниченным количеством химических веществ, многие из которых труднодоступны, дороги и требуют специального получения. Во-вторых, не все из известных химических веществ могут быть применены в технологии производства плит по различным причинам – летучи при повышенной температуре, взрывоопасны и т.д.

Работы зарубежных авторов по поиску отвердителей карбамидоформальдегидных смол, взаимодействующих с формальдегидом, показали, что наиболее эффективным из них является хлористый аммоний, особенно в комбинации с аммонием.

Из азотистых соединений за рубежом используются гидразин, пиридон, оксазолы, имидазолы. Кроме этих соединений используются низкомолекулярные лигнины, прежде всего – лигносульфиновая кислота, которая обычно используется в качестве присадки к формальдегидным смолам.

По данным [12], в технологии ДСтП можно использовать летавин, который запатентован авторами для использования. По мнению авторов, при использовании летавина можно производить плиты классов Е0,5 или Е1. Однако при апробации своих результатов на древесно-волоконистых плитах средней плотности (МДФ) авторы получали выделение формальдегида из плит не более 8 мг/100 г абсолютно сухой плиты по перфораторному методу испытаний. Аналогичные результаты получены и на ДСтП, хотя это маловероятно, поскольку в ДСтП количество смолы примерно в два раза больше, чем в плитах МДФ.

Корпорация «Электрогорскмбель», «Кроношпан», «Томлесдрев» [13] приводят результаты испытаний ламинированных ДСтП, где в качестве облицовочного слоя применялась пленка на основе бумаги с содержанием меламина не менее 35 г/м². Испытания показали возможность получения плит класса эмиссии формальдегида Е0,5. Однако, по их данным, «использование меламина в производстве приводит не только к улучшению качества плит, но и к повышению стоимости. Так, плиты класса Е 0,5 подорожают в среднем на 15%, а плиты МДФ – не менее, чем на 20%».

Томлесдрев и Томский государственный университет предлагают для снижения выделения формальдегида из ДСтП глиоксаль и гликоурил. С помощью гликоурила происходит связывание свободного формальдегида, а глиоксаль необходим для образования пространственной сетки в отвержденной смоле в период горячего прессования плит. Однако положительный эффект от использования этих препаратов небольшой, а цена препаратов высокая.

В зарубежной практике для этой цели в смолы рекомендуется вводить модифицирующие добавки (карбамид, резорцин, смесь карбамида с резорцином, поливиниловый спирт, борогидриты щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли аминов и иминов, образованные серной кислотой и фенолсульфокислотами с карбамидом, дициандиамином, меламином и другими аминами).

Запатентован способ введения в состав связующего карбамида и карбоксиметилцеллюлозы в количестве 100 мас.ч. карбамида и 4 мас.ч. карбоксиметилцеллюлозы на 100 мас.ч. связующего (патент Японии № 5217048). Выделение формальдегида из связующего через два дня после его отверждения составляет всего 0,019%. В Чехии для снижения токсичности в карбаминоформальдегидную смолу добавляют водный раствор тетрабората натрия в количестве, составляющем 0,05–2% (преимущественно 1–2%) от массы смолы. При этом содержание формальдегида в связующем для ДСП снижается до 0,005%. Однако по причине малой изученности препаратов и их эффективности для связывания формальдегида, а также довольно затратной технологии их применения, препараты не получили практического использования.

В отечественной практике производства ДСтП на большинстве предприятий используют карбамид (мочевину), который вводят в карбаминоформальдегидную смолу (КФС). В основе связывания формальдегида с карбамидом лежит химическая реакция, основанная на выделении аммиака при термопревращениях карбамида с последующей реакцией аммиака с формальдегидом с образованием ГМТА – гексаметилентетрамина (уротропина) и выделением воды. Положительной стороной использования карбамида является его доступность, невысокая стоимость, простота введения в смолу. Но недостатком использования карбамида является его низкая эффективность по связыванию формальдегида. Карбамид гидролизует и при нагревании выше температуры 132°C термически превращается в цианат аммония NH_4OCN , аммиак NH_3 , CO_2 и далее в биурет. В присутствии воды, которая находится во влажной стружке в момент прессования, из NH_3 образуется гидроксид аммония NH_4OH с щелочной реакцией. Такая среда препятствует кислотному катализу карбаминоформальдегидного (КФ) олигомера, ухудшает процесс отверждения и структуру образующегося КФ-полимера. Незавершенность отверждения компенсируют повышенным расходом КФС, что, в свою очередь, увеличивает образование CH_2O . Все это позволяет получать ДСтП с содержанием в них формальдегида не ниже 10–15 мг/100 г абс. сухой плиты, а древесно-волоконистые плиты (ДВП) высокой плотности – не ниже 13,4–25,6 мг/100 г [14]. Кроме того, карбамид замедляет скорость реакции отверждения смолы, использование его во внутреннем слое ДСтП вообще нецелесообразно в связи с существенным ухудшением физико-механических свойств плит. В последние годы некоторые предприятия освоили выпуск плит на карбаминоформальдегидных смолах, позволяющих получать плиты классов эмиссии формальдегида Е0,5; Е1. Однако использование этих смол связано со значительным увеличением себестоимости плит, что сдерживает широкое внедрение этих смол.

Основным результатом наших работ в решении проблемы снижения выделения из ДСтП формальдегида и уменьшения токсичности ДСтП являлось нахождение и внедрение в практику эффективного способа обработки плит, основанного на использовании в

технологии плит не только малотоксичных смол с низким содержанием в них свободного формальдегида, но и химических препаратов комплексного действия, которые одновременно выполняют роль акцепторов формальдегида, а также являются хорошими антисептиками и отвердителями смол [15–19].

Как показали исследования, наиболее эффективными химическими веществами комплексного действия являются такие как: пентахлорфенолят натрия – ПХФН; хромомедноборное соединение ХММББ-3324, включающее в себя бихромат натрия, медный купорос, буру и борную кислоту в массовом соотношении 3:3:2:4; кремнефтористый аммоний – КФА. Все эти химические вещества применяются при пропитке древесины с целью ее био-, огнезащиты. Использование этих препаратов в количестве 1,5–2,0% от массы абсолютно сухой стружки обеспечивает получение ДСтП классов эмиссии формальдегида Е0,5; Е1.

Но технология использования этих акцепторов имеет свои особенности. По нашим данным, при использовании в технологии ДСтП ПХФН необходимо увеличивать (примерно в два раза) содержание отвердителя в связующем. Использование в технологии КФА приблизительно на 10–15% снижает физико-механические свойства плит. Для получения плит с требуемыми физико-механическими свойствами требуется вводить в стружечно-клеевую смесь дополнительное количество смолы, хотя это и увеличивает себестоимость производства плит.

Наши исследования показали, что для производства древесно-стружечных плит пониженной токсичности в качестве связующего плит целесообразно использовать не карбаминоформальдегидные, а фенолоформальдегидные смолы, в частности, смолу марки СФЖ-3014. Эта смола, хотя и содержит в своем составе 0,15% свободного формальдегида, но как показали наши результаты, плиты на этой смоле имеют намного меньшую токсичность. Кроме пониженной токсичности полученные плиты дополнительно обладают повышенной био-, атмосферостойкостью по сравнению с плитами с использованием карбаминоформальдегидных смол. Однако использование смолы СФЖ-3014 в технологии ДСтП требует увеличения продолжительности горячего прессования [20–21].

Заключение

Выпускаемые отечественной промышленностью древесно-стружечные плиты на карбаминоформальдегидных смолах имеют повышенную токсичность к человеку за счет выделения из них вредного газа – формальдегида.

Для снижения выделения из плит формальдегида существует много методов, однако наиболее эффективным из них является использование в технологии акцепторов формальдегида или же препаратов, которые одновременно являются акцепторами формальдегида, антисептиками, отвердителями смол. Такими препаратами являются ПХФН, ХМББ-3324, КФА. Содержание этих препаратов в плите в количестве 1,5–2,0% от массы абсолютно сухой стружки позволяет получать плиты классов эмиссии формальдегида Е0,5; Е1.

Достаточно эффективным способом снижения выделения из ДСтП формальдегида является замена карбаминоформальдегидных смол на фенолоформальдегидные, в частности, на смолу марки СФЖ-3014, а также использование в технологии меламинсодержащих смол.

Литература

1. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия.
2. Roffael, E.: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, 1975, 1403–1404.
3. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1974: Zur Formaldehydabspaltung bei Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Harterart, Hartermenge und formaldehydbindenden Mitteln. Holz Roh-Werkstoff 32, 402–410.
4. Petersen, H., Reuther, W., Eisele, W. und O. Wittmann. 1972: Zur Formaldehyd-Abspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. Holz Roh-Werkstoff 30, 429–436.

5. Kubitzky, C. 1972: Verwendung von Molekulverbindungen als Zusatz zu Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd abspaltenden Kondensaten. DBR 22 06 696.
6. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1973: Zur Formaldehydfbspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 2. Mitt.: Der Einfluss von Festharzmenge, Presszeit und Presstemperatur. Holz Roh-Werkstoff 31, 463–469.
7. Roffael, E. 1976: Einfluss des Formaldehydgehalts in Harnstoff-Formaldehydharzen auf ihre Reaktivität und die Formaldehydabgabe damit gebundener Spanplatten. Holz Roh-Werkstoff 34, 385–390.
8. Marutzky, R., Roffael, E. und L. Ranta. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen. Holz Roh-Werkstoff 37, 303–307.
9. Maderthaner, W. A. und J. B. Verbestel. (1980): Formaldehydarme Spanplatten durch Gasbehandlung. Ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydabgabe fertiggepresster Holzwerkstoffplatten. Holz-Zentralblatt 107, 1917–1918.
10. Roffael, E. 1980 (b): Holzspane-Ammoniak-Stickstoffgehalt-pH-Wert. WKI-Kurzbericht 8/80.
11. 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
12. Шпакович В.Г., Леонович А.А., Войтова Т.Н. Применение левина в качестве компонента древесных плит на основе амидоформальдегидного связующего. Патент РФ 2535737.
13. Последние разработки для снижения токсичности ДСП. info.ssd.su. Мебельный рынок item.php id=2210
14. Леонович А.А. Модифицированные лигносульфонаты для получения низкотоксичных древесно-стружечных плит. А.с. 1237433 СССР, МКИ⁵ B27N 3/02; Оpubл. 15.06.86, Бюл. №22
15. А.с. 1047938 СССР. Пресс-масса для изготовления древесно-стружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, Н.И. Станкевич, В.А. Цендровская (СССР). – опубл. 1983, Бюл. № 38. – 1 с.
16. А.с. 994521 СССР. Добавка к композиции для изготовления древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, В.М.Рябов, Н.И. Станкевич, В.А. Цендровская (СССР). – опубл. 1983, Бюл. № 5. – 1 с.
17. Пат. 2209819 РФ, МКИ 7 C08 L 97/02. Пресс-масса для изготовления древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, Л.В. Пономаренко; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. – № 2001112524/04; заявл. 07.05.01; опубл. 10.08.03, Бюл. №22. – 10 с.
18. Разиньков, Е.М. Комплексные препараты для производства малотоксичных ДСП [Текст] Е.М. Разиньков // Технология древесных плит и пластиков: сборник трудов / УрЛТА. – Екатеринбург, 1999. – С. 74-79
19. Разиньков, Е.М. Использование кремнефтористого аммония в качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол [Текст] / Е.М. Разиньков // Лесной журнал. – 2001. – № 5,6. – С. 76–80.
20. Применение фенолоформальдегидных смол в производстве древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков // Химия и применение фенолальдегидных смол : тезисы докладов Республиканской конференции. – Таллин, 1982. – С. 83–84.
21. Выделение формальдегида из древесностружечных плит на различных связующих [Текст] / Е.М. Разиньков, В. С. Мурзин // Материалы 12 симпозиума по клеям, Словакия. – Зволен, 1995. – С. 23–31.