

Юбилей		Сырьё и вспомогательные материалы	
◇ Всеволоду Васильевичу Абрамову – 85 лет. <i>Поздравляем!</i>	3	◇ Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер. <i>А.Я. Горенберг, А.Н. Трофимов, В.Г. Иванова-Мумжиева, Л.В. Плешков, А.В. Байков</i>	32
Структура и свойства		◇ Реакционная экструзия динамически вулканизованных нанокмозитов на основе термоэластопластов. Проблемы и их решения. <i>Н.Т. Кахраманов, А.Д. Гулиев, Х.Н. Насибов, Н.С. Косева</i>	37
◇ Коэффициент Шершнева – базовая характеристика структуры сетчатого кристаллизующегося полимера. <i>В.В. Коврига, Т.Ф. Орешенкова, И.Н. Пятин</i>	4	Переработка	
◇ Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами. <i>М.Д. Рагушина, К.А. Евсеева, Е.В. Калугина, О.Б. Ушакова</i>	6	◇ Разработка и свойства алюмонаполненного полиэтилентерефталат-гликоля. <i>И.М. Обидин, С.В. Котомин</i>	42
◇ Особенности термической релаксации ориентированных органических стекол частично сшитой и линейной структуры. <i>И.В. Мекалина, И.В. Орлова, Д.Д. Кричевский, А.А. Попов</i>	10	◇ Влияние условий переработки полипропилена на его термические и физико-механические характеристики. <i>А.Р. Садриддинов, А.Б. Глазырин, А.А. Псянчин, Е.М. Захарова, А.Г. Хуснуллин, В.П. Захаров</i>	46
◇ Набухание полиэтилена в органических растворителях и его влияние на механические свойства. <i>А.А. Червов, Д.В. Дмитриев, С.В. Костромин, С.В. Бронников</i>	13	◇ Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. <i>К.А. Киришанов, Р.В. Томс</i>	50
Анализ и методы расчёта		Применение	
◇ Экспресс-метод определения реологических свойств нитратцеллюлозных лаков на штативном пенетрометре. <i>Д.Р. Сиразиева, Т.А. Енейкина, Н.Ю. Иванов, А.П. Павлов, Р.Ф. Гатина</i>	15	◇ Кремнийорганические клеи-герметики полиаддиционного отверждения как электроизоляция. <i>А.С. Иваницкий, Л.И. Бойко, А.А. Кордо, О.В. Томчани</i>	53
◇ Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле. <i>Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова</i>	22	Экономика	
◇ Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования полимеров. <i>Форрест Дж. Виснер</i>	24	◇ Экономика испытаний продукции из пластмасс. <i>М.С. Крайнов</i>	57
◇ Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 1. <i>Г.А. Луцейкин, С.А. Тюрина</i>	27	Памяти товарища	
		◇ Шершнев Владимир Андреевич. 12.04.1932 – 23.03.2021	64

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнев

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 30.04.2021 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО РПК «Типография МАКЦЕНТР»

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 378

www.macizdat.ru

e-mail: info@macizdat.ru

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



Всеволоду Васильевичу Абрамову – 85 лет.

Поздравляем с юбилеем!

Всеволод Васильевич Абрамов родился в городе Орехово-Зуево Московской области, в посёлке завода «Карболит» – на родине пластмасс. После окончания седьмого класса он поступил в химико-технологический техникум, где все практические лабораторные работы проводились в цехах завода. Затем была учёба в Московском институте химического машиностроения. Большой удачей оказалась возможность поехать на дальнейшее обучение в Германию и закончить всемирно известный Дрезденский Технический Университет.

Там он получил специальность технолога переработки пластмасс, познакомился с другой системой обучения, культурой общества. В дальнейшем хорошее знание иностранного языка и обширные связи в среде зарубежных специалистов очень помогли Всеволоду Васильевичу в профессиональной деятельности.

После обучения он был принят в группу технологии переработки пластмасс НИИПМ им. Г.С. Петрова, ведущего института в области пластмасс и их переработки. Под руководством Ивана Федоровича Канавца Всеволод Васильевич Абрамов защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование влияния процесса литья под давлением на анизотропию свойств изделий из термопластов», и это заложило основу его дальнейшей научно-технологической деятельности. Более десяти лет В.В. Абрамов работал на Загорском опытно-заводе пластмасс – сначала начальником производства, а потом главным инженером завода; организовывал опытные производства переработки пластмасс широкого диапазона направлений. На заводе имелись одни из первых в России видов плёночных машин, термопластавтоматы японского производства, все виды сварочного оборудования и многое другое.

Самая продолжительная и плодотворная деятельность Всеволода Васильевича связана с НПО «Пластик», где он в течение 30 лет был первым заместителем генерального директора, а затем и генеральным директором Всесоюзного научно-исследовательского и конструкторско-технологического института – НПО «Пластик». Объединение было хорошо оснащено лабораторным и опытным оборудованием, проводило работы в широком диапазоне направлений – не только в отрасли переработки пластмасс, но и по созданию новых образцов оборудования, экономике, информационному обслуживанию отрасли. Наверное, нет ни одной проблемы в области переработки пластмасс, будь это производство или прикладная наука, которую Всеволод Васильевич не решал бы и не претворял в реальные дела. Это создание армированных напорных

шлангов, термоусадочных трубок и плёнок, листов из термопластов, армированных сеткой многослойных плёнок, а также многие другие задачи.

Основное направление научных интересов В.В. Абрамова – решение проблем управления свойствами полимерных изделий путём целенаправленного воздействия на технологический процесс, а также аппаратное оформление его. Созданию научных основ прогрессивной технологии производства изделий литьем под давлением была посвящена его докторская диссертация, которую он защитил, не оставляя основной производственно-административной деятельности.

Во времена «перестройки», когда были утрачены управленческие связи в промышленности, назрела необходимость консолидации усилий технического сообщества, занимающегося переработкой пластических масс в России. Поэтому в 2006 году было организовано «Объединение переработчиков пластмасс» (сейчас «Союз переработчиков пластмасс»), основателями которого были крупные предприятия, специализированные кафедры и видные учёные в области переработки пластмасс. Всеволод Васильевич Абрамов был избран председателем Совета Объединения переработчиков пластмасс и проработал в этой должности 10 лет. В настоящее время он является вице-президентом Союза переработчиков пластмасс и продолжает работать в самых разных сферах производства и применения пластмасс. Основное внимание В.В. Абрамов уделяет актуальным вопросам утилизации отходов полимерных материалов и изделий из них в России. Ещё в 2003 году он разрабатывал «Концепцию утилизации полимерных отходов» для Москвы. Теперь пропагандирует наиболее рациональные системы «экономики замкнутого цикла» в области переработки пластмасс, посещает заводы по сортировке отходов, проводит консультации, делает экспертные оценки состояния отрасли переработки отходов. В последнее время Всеволод Васильевич проводит обучение, читает лекции слушателям программ повышения квалификации специалистов отрасли, передаёт свой богатый опыт молодому поколению.

От всего сердца поздравляем заместителя главного редактора нашего журнала Всеволода Васильевича Абрамова с юбилеем!

Желаем здоровья, дальнейших творческих успехов и всего самого хорошего.

Редакция

Коэффициент Шершнева – базовая характеристика структуры сетчатого кристаллизующегося полимера

Shershnev coefficient is a basic characteristic of the structure of a crystallizing network polymer

В.В. КОВРИГА, Т.Ф. ОРЕШЕНКОВА, И.Н. ПЯТИН

V.V. KOVRIGA, T.F. ORESHENKOVA, I.N. PYATIN

Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО

Polymerteplo Group

kovriga@polyplastic.ru

Рассмотрены значения молекулярного веса между узлами в сшитом полиэтилене, полученные методом набухания и методом определения равновесного модуля. Показано, что не удаётся добиться единых значений молекулярного веса между узлами сетки при использовании этих двух методов. Соотношение между молекулярными массами, находящимися между узлами сетки, предложено называть «Коэффициентом Шершнева».

Ключевые слова: молекулярная масса между узлами в сетчатом полимере, равновесная степень набухания, равновесный модуль высокоэластичности, коэффициент Шершнева

The values of molecular weight between nodes in cross-linked polyethylene obtained by the method of swelling and the method of determining the equilibrium modulus are considered. It has been shown that it is not possible to achieve uniform values of molecular weight between mesh points using these two methods. The ratio between the molecular weights located between the nodes of the network, it is proposed to call the "Shershnev coefficient".

Keywords: molecular weight between nodes in a cross-linked polymer, equilibrium degree of swelling, equilibrium modulus of high elasticity, Shershnev coefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-4-5

Ранее [1] было предложено проводить определение равновесного модуля при сдвиге по величине максимального момента, полученного при оценке свойств сшивающейся системы на вулканметре.

Оценка сетчатой структуры сшитого полиэтилена может быть осуществлена как на основе данных, полученных при механических испытаниях, так и по данным, полученным на основе равновесной степени набухания [2].

Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные величины моментов, полученные на безроторном вулканметре при различных температурах.

Температура, °C	M_c , г·моль		Коэффициент S
	По набуханию, $M_c(Q)$	По равновесному модулю, $M_c(E)$	
165	310	574	1,85
175	242	494	2,04
185	260	533	2,05
195	165	516	3,13
205	151	557	3,69
215	160	639	3,99

Как видно из приведённых в таблице данных, определение M_c двумя методами не позволяет получить не только одинаковых, но даже и близких значений молекулярной массы полиэтилена между узлами сетки.

Обсуждение этой проблемы с профессором В.А. Шершневым – ведущим специалистом в области вулканизации полимеров – показало необходимость введения двух типов M_c . При определении условий оценки M_c особые опасения вызывало неполное достижение равновесного состояния при частотах колебания подвижной полуформы вулканметра частотой около 1 Гц и зависимость модуля от амплитуды колебаний. Удалось выполнить измерение при частоте 0,01 Гц.

На наличие равновесного состояния указывает стабильно низкое значение тангенса угла механических потерь во всём интервале времён испытания.

В связи с этим были выполнены дополнительные экспериментальные работы, связанные с получением кривой моментов при частотах, более чем на 2 порядка ниже стандартных. Полученные кривые изменения момента приведены в таблице 2.

Таблица 2. Данные по оценке кинетики сшивания, полученные на безроторном вулканметре при различных частотах.

Наименование показателя	Частота, Гц			
	0,2	1	2,5	5
Минимальный крутящий момент M_L , дН·м	0,57	1,25	1,64	1,84
Максимальный крутящий момент M_H , дН·м	5,57	8,33	8,70	5,14
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM , дН·м	5	7	7	3
Время начала вулканизации t_{s1} , мин	0,58	0,63	0,61	0,77
Время увеличения крутящего момента на 50% t_{c50} , мин	1,09	1,08	1,03	1,09
Время достижения оптимума вулканизации t_{c90} , мин	3,70	2,93	2,65	3,34
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	32,0	43,5	49,0	38,9

Анализ данных по изменению условно равновесного модуля показывает, что для величин модуля, определённых по данным виброметрии, отсутствует явно выраженная зависимость от частоты колебаний.

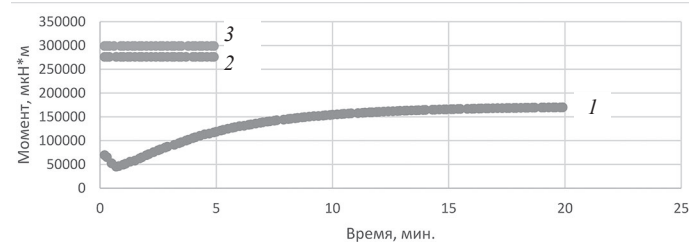
В таблице 3 показаны значения модуля при различных деформациях (амплитудах колебаний).

Отсутствие ярко выраженной частотной зависимости максимального крутящего момента, а также амплитудной зависимости модуля позволяет использовать значение крутящего момента для

расчёта равновесного модуля и густоты сетки. При этом не удаётся получить значения M_c , сопоставимые со значениями, получаемыми при набухании. Поэтому приходится говорить о двух типах связей, образующих узлы сетки, как это предложил В.А. Шершнев.

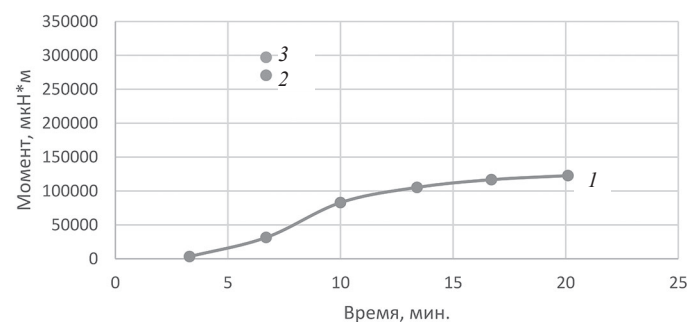
Таблица 3. Значения модуля при различных деформациях (амплитудах колебаний).

Время, мин	G' , Па	G'' , Па
Деформация 0,0175 рад		
3,3	1,12E + 05	1,20E + 05
6,7	3,80E + 05	3,85E + 05
10	5,07E + 05	5,11E + 05
13,4	5,73E + 05	5,76E + 05
16,7	6,07E + 05	6,10E + 05
20,1	6,27E + 05	6,29E + 05
Деформация 0,0873 рад		
6,7	6,46E + 05	6,49E + 05
Деформация 0,1750 рад		
6,7	6,53E + 05	6,56E + 05



1 — Деформация 0,0175 рад 2 — Деформация 0,0873 рад 3 — Деформация 0,1750 рад

Рис. 1. Изменение крутящего момента во времени при различных амплитудах деформации. Режим 1,7 Гц, 180°.



1 — Деформация 0,0175 рад 3 — Деформация 0,0873 рад
2 — Деформация 0,1750 рад

Рис. 2. Зависимость крутящего момента от времени при частоте 0,01 Гц, 180°.

Для характеристики структуры сетчатых кристаллизующихся полимеров необходимо проводить два расчёта значений M_c : по набуханию и по условно равновесному модулю. Отношение M_c по условно равновесному модулю к M_c по набуханию – коэффициент Шершнева – даёт полную характеристику структуры сетчатого кристаллизующегося полимера.

Литература

1. Коврига В.В., Орешенкова Т.Ф., Резниченко Д.С., Рахматулин Т.Т., Пятин И.Н., Евсеева К.А. Оценка равновесного модуля сшитого полиэтилена при испытаниях на вулканметрах. – Каучук и резина, 2020, с. 158–161.
2. Пятин И.Н., Арсеньева Л.В., Белкин Р.Ю., Курбатова Ю.В., Резниченко Д.С., Битт В.В., Наумова Ю.А., Орешенкова Т.Ф., Коврига В.В. Исследование кинетики сшивания полиэтилена на роторных и безроторных вулканметрах и ротационном вискозиметре системы плоскость–плоскость. – Полимерные материалы и технологии. Т.5 (2019), №1, с. 53–62.

Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами

Polymer composite materials with electrically conductive and antistatic properties

М.Д. РАГУШИНА, К.А. ЕВСЕЕВА, Е.В. КАЛУГИНА, О.Б. УШАКОВА

M.D. RAGUSHINA, K.A. EVSEEVA, E.V. KALUGINA, O.B. USHAKOVA

ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, Россия

POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В работе исследовано влияние специальных марок сажи и углеродных одностенных нанотрубок на электрофизические, физико-механические и реологические свойства полимерного композиционного материала на основе ПЭ.

Ключевые слова: электропроводные композиции, антистатики, полимерные композиционные материалы

The influence of special brands of carbon black and carbon single-wall nanotubes on the electrophysical, physico-mechanical and rheological properties of a PE-based polymer composite material is investigated.

Keywords: electrically conductive formulations, antistatic agents, polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9

Благодаря легкости монтажа и устойчивости к большинству химических сред, применение полимерных трубопроводов для транспортировки агрессивных жидкостей является перспективным направлением. Однако эксплуатация полимерного трубопровода может приводить к возгоранию транспортируемой среды из-за возникновения искрового разряда вследствие разделения двойного электрического слоя и стремления каждой из контактирующих поверхностей сохранить свой заряд [1]. Для исключения возникновения подобных явлений необходимо обеспечить отвод электростатических зарядов путем увеличения проводимости, например, использовать трубопровод со специальным токопроводящим слоем или обработать антистатиком поверхность, которая контактирует с транспортируемой средой.

Абсолютное большинство полимерных материалов являются диэлектриками, а для увеличения электропроводности в полимерную матрицу вводят дисперсные электропроводящие наполнители, волокна или антистатические поверхностно-активные добавки. Электропроводность дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) определяется формированием пространственной структуры, образованной из контактирующих частиц наполнителя. Однако для получения технологичного композита с высоким значением токопроводимости в полимерную матрицу необходимо вводить значительное количество наполнителя, что может негативно повлиять на механические свойства готовых изделий. Для обеспечения антистатических свойств также вводят добавки, которые оказывают пластифицирующее действие на материал и имеют достаточно низкое электрическое сопротивление, чтобы обеспечить быстрое стекание заряда, сохраняя электроизоляционные свойства.

Выбор материала для конкретного применения зависит от возможности достичь компромисса между рядом различных требований, например, к механическим показателям, с сохранением определенного уровня электрической проводимости, легкости переработки, пожаробезопасности и стоимости.

Под электрическими свойствами понимают совокупность параметров, характеризующих поведение полимеров в электромагнитном поле. На практике используют такие параметры как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность, дугостойкость, трекинговость и электрическая проводимость (величина, обратная электрическому сопротивлению). В данной работе электрические свойства полученных композиций оценивали по показателям: удельное поверхностное (ρ_s) и удель-

ное объемное (ρ_v) электрическое сопротивление в соответствии с ГОСТ 6433.2. Измерения сопротивления проводили методом измерения токов, проходящих через образец (для ρ_v) или по поверхности образца (для ρ_s) при приложении к нему электрического поля с постоянным напряжением. Величина поверхностной проводимости зависит от влажности на поверхности анализируемого материала (вода отличается значительной электропроводностью): достаточно тонкого слоя влаги на поверхности анализируемого образца, чтобы было обнаружено увеличение электропроводности. Однако поскольку абсорбция влаги является характеристикой конкретного материала, поверхностную электропроводность рассматривают как свойство самого диэлектрика [2].

Все твердые материалы по величине удельного объемного сопротивления условно разделяют на три группы: проводники, полупроводники и диэлектрики (рис. 1).



Рис. 1. Классификация твердых материалов по величине удельного объемного сопротивления.

Факторами, влияющими на электропроводность полимерных композиционных материалов, являются природа и характер распределения электропроводящих частиц наполнителя в системе, т.к. электропроводность дисперснонаполненных ПКМ обеспечивается формированием пространственной структуры контактирующими частицами наполнителя [3].

Наиболее широкое применение для достижения совокупности оптимальных значений электрической проводимости и механической прочности получили различные типы саж (печная или менее эффективная ацетиленовая), которые уже при введении 20–35% масс. образуют электропроводящую структуру, однако как наполнитель технический углерод имеет ряд недостатков. Например, сажи (технический углерод) способны адсорбировать кислород, что приводит к ухудшению структурности. Сажи различаются по удельной поверхности и диаметру частиц. Способность сажи образовывать вторичные агрегаты, структурность сажи определяют по величине

Таблица 1. Свойства специальных марок технического углерода OMCARB (Омск Карбон Групп).

Контролируемый параметр	Ед. измерения	CH210	C140	CH85
Зольность	%	0,14	0,3	0,33
Абсорбция йода	г/кг	267,6	346,5	83
Абсорбция дибутилфталата	мл/100 г	174	–	–
Потери массы при нагревании до 125°C	%	1,3	0,8	0,2
Остаток на сите с ячейками 45 мкм	ppm	471	24	3
Площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота (NSA)	м ² /г	254,4	317,8	73,3
Остаток на сите с ячейками 500 мкм	ppm	0	0	0
Содержание серы	%	0,68	0,63	0,49
Значение pH	ед.	2,78	3,72	9,28
Массовая доля мелких частиц (пыли) в упакованном виде	%	1,9	3,5	4,1
Прочность отдельных гранул средняя	сН	–	16,8	25,8
Прочность отдельных гранул максимальная	сН	–	44,7	49,4

Таблица 2. Выпускная форма добавок, рекомендуемые дозировки и ожидаемый уровень электрических свойств ПКМ.

Наименование	Форма	Ожидаемые значения		Рекомендуемая концентрация
		ρ_v , Ом·см	ρ_s , Ом	
Pre-Elek PE 1296 (концентрат)	гранулы	< 10 ³	< 10 ⁵	50%
Pre-Elek TR 11820 (композиция)	гранулы	< 10 ⁴	< 10 ⁵	100%
Баско ПН-Ф/02 (композиция)	гранулы	< 10 ⁵	< 10 ⁸	100%
OMCARB CH210 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
OMCARB CH85 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
OMCARB C140 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
TUBALL Matrix 801	нанотрубки	< 10 ³	-	5%
IONPHASE RSTAT2-PL	гранулы	7·10 ⁵	-	35%
IONPHASE FSTAT2-PL	гранулы	5·10 ⁵	-	35%
IONPHASE PE0108M-PL	гранулы	1·10 ⁶	-	35%

адсорбции дибутилфталата [4–7]. В таблице 1 представлены свойства специальных марок технического углерода (ТУ), рекомендованных для изготовления электропроводных композиций.

Авторами [8] было доказано, что введение в полимеры сажи с большой удельной поверхностью, высокой пористостью, малым размером частиц и высокой структурностью позволяет получить электропроводные полимерные композиции с относительно невысоким содержанием ТУ.

Учитывая тот факт, что эффективный электропроводящий наполнитель должен быть распределен в матрице полимера в виде непрерывной фазы, очевидно, что наиболее подходящими являются частицы, имеющие фибриллярную форму, например, тонкие металлические, углеродные волокна или нанотрубки. Волокна обладают высоким структурным фактором, что позволяет сохранить прочностные свойства полимерной матрицы. В 1994 году были впервые получены одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), большое внимание к которым связано с мнением, что тонкие нанотрубки проявляют уникальные электрофизические свойства при сверхмалой концентрации. В связи с отсутствием достаточного объема информации о влиянии такого типа трубок на электрофизические характеристики ПКМ, используемых для производства труб, было принято решение оценить электрофизические, теплофизические и физико-механические свойства композиций на основе ПЭ трубной марки и концентрата одностенных нанотрубок OCSIAL (температура размягчения 96°C, вязкость расплава при 140°C 95 сП). В эксперименте протестировали концентрат TUBALL Matrix 801, рекомендованный производителем для ПЭ и ПП. По информации производителя, это уникальный материал, который обеспечивает электрическую проводимость 10⁶ Ом·см при сверхмалой концентрации (около 3% масс.), практически не влияет на механические и реологические свойства полимерной матрицы.

В качестве эталонных электропроводных композиций были выбраны ПКМ Pre-Elek TR 11820 (PREMIX) и Баско ПН-Ф/02 (Барс-2), предназначенные для изготовления токопроводящих полимерных изделий, а также суперконцентрат Pre-Elek PE 1296.

Исходя из того, что на электропроводность композиций влияет как качество наполнителя, так и свойства полимерной матрицы (реологические свойства, смачиваемость и степень кристалличности), для получения ПКМ были выбраны три крупнотоннажные марки полиэтиленов, различающиеся вязкостью расплава: труб-

ная марка ПЭ 63 марки 273-83 с ПТР (190°C, 5 кг) 0,4 г/10 мин. и две марки линейного ПЭНП с ПТР (190°C, 2,16 кг) 1,8 г/10 мин. (ЛПЭНП-1) и ПТР (190°C, 2,16 кг) 2,7 г/10 мин. (ЛПЭНП-2).

В качестве электропроводящих наполнителей были испытаны сажи производства Омск Карбон Групп (таблица 1) и 10% концентрат нанотрубок TUBALL Matrix 801 (OCSiAl). В качестве эталонных электропроводящих ПКМ – Баско ПН-Ф/02 и Pre-Elek TR 11820 и суперконцентрат Pre-Elek PE 1296.

Для сравнения протестировали антистатики постоянного действия фирмы Croda: IONPHASE RSTAT2-PL, IONPHASE FSTAT2-PL, IONPHASE PE0108M-PL.

Рекомендуемые концентрации введения добавок, указанные производителями, и ожидаемые при этом значения удельного поверхностного и объемного электрического сопротивления всех исследуемых композиций приведены в таблице 2.

Получение электропроводящих композиций осуществляли методом компаундирования предварительно смешанных компонентов, с учетом концентраций электропроводящих наполнителей, рекомендуемых производителями (таблица 2).

Оценку электрического сопротивления композиций проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2 на стандартных образцах размером 50×50×(1–2) мм, полученных методом прессования. Давление прессования (на цилиндре) 150 бар, температура прессования 160°C, время преднагрева/прессования/охлаждения 5/5/5 мин.

Учитывая, что поверхностная электропроводность зависит от влажности на поверхности анализируемого материала, с помощью галогенного влагоанализатора HR83 Mettler Toledo при 105°C и кулонометрического титратора DL32 Mettler Toledo по методу К. Фишера при 200°C измеряли уровень содержания летучих и влаги в образцах.

Содержание технического углерода в готовых композициях оценивали по ГОСТ IEC 60811-4-1-2011, TGA Q50 TA Instruments.

Значения характеристических температур и энтальпии плавления исследуемых материалов оценивали методом ДСК на приборе DSC 6000 Perkin Elmer согласно ГОСТ Р 56724.

Стойкость образцов к термоокислительной деструкции определяли через время окислительной индукции (ВОИ), полученное на Pyris 6 DSC Perkin Elmer по ГОСТ Р 56756-2015 при температуре 210°C для возможности сравнительного анализа.

ПТР оценивали на ручном пластометре MFI-9 Lloyd Instruments в соответствии с ГОСТ 11645.

Определение прочностных характеристик – предела прочности, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве – проводили на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 согласно ГОСТ 11262-2017 при 23°C на образцах «лопатка тип 1», подготовленных механической обработкой.

Результаты определения удельного объемного и поверхностного сопротивления исследуемых композиций представлены в таблице 3.

Результаты испытаний показывают, что получить токопроводящие композиции удастся только при использовании в качестве наполнителя электропроводной сажи в концентрации 15–20% масс. Уровень электропроводности по величинам объемного и поверхностного электрического сопротивления в ПКМ с добавками отечественных марок ТУ (20% масс.) сопоставим с рецептурами ПКМ с добавками 15–20% масс. сажи Pre-Elek. Также наблюдается типичное влияние добавки ТУ на физико-механические свойства: повышаются прочностные характеристики (модуль упругости и предел текучести при растяжении), снижается показатель относительного удлинения при разрыве.

Так, например, при введении сажи СН85, С140 и СН210 производитель указывает, что величина удельного объемного электрического сопротивления при содержании 20% масс. ТУ в ПЭВП составит менее 10^6 Ом·см, что подтверждается полученными результатами ($6,8 \cdot 10^3$, $2,6 \cdot 10^4$ и $2,7 \cdot 10^4$ соответственно).

Введение концентрата одностенных углеродных нанотрубок TUBALL Matrix 801 не приводит к снижению электрического сопротивления ПЭ (10^{14} – 10^{15} Ом·см) до уровня антистатического материала (10^5 – 10^{11} Ом·см) и тем более материала, проводящего электричество ($<10^4$ Ом·см). Для проверки предположения о том, что причиной отсутствия эффекта повышения электропроводности при введении УНТ является недостаточное диспергирование нанотрубок в высоковязком расплаве ПЭВП (ПТР_{190°C}, 5 кг = 0,4 г/10 мин.), была изготовлена композиция Matrix 801 в более текучей марке ПЭ (ПТР_{190°C}, 5,0 кг = 2,0 г/10 мин.). Однако введение УНТ в ПЭ с более низкой вязкостью также не привело к увеличению проводимости ПКМ.

Проведенные исследования показали, что использование УНТ в качестве замены традиционных наполнителей, применяемых с целью придания электропроводности или антистатических свойств полиэтиленам трубных марок, нецелесообразно. Это может быть связано с рядом причин: порошок УНТ, используемый в качестве наполнителя, может содержать до 40% масс. различных примесей (углеродные наночастицы, стеклообразный углерод), что непосредственно влияет на выстраивание токопроводящих цепочек в композиционном материале [13–14], несмотря на то, что УНТ имеют гладкую, лишенную локальных пустот поверхность для контакта с полимером и его адсорбции (в отличие от микроволокон); неровности поверхности УНТ приводят к сильному влиянию механической блокировки на адгезионное взаимодействие УНТ/полимер, возможно наномеханическое блокирование (эффект, аналогичный заклиниванию скрепленных механических деталей). Равномерное распределение малой добавки УНТ по объему поли-

мерной матрицы затруднено слипанием нанотрубок друг с другом, которое приводит к образованию жгутов, не участвующих в образовании перколяционных цепей, что приводит к непосредственному увеличению порога протекания. В литературе имеются публикации [11] об эффективности УНТ в качестве электропроводящего наполнителя в эпоксидной смоле, однако отмечается, что использование УНТ для придания электропроводящих свойств в эпоксидной матрице затрудняется необходимостью химической модификации поверхности нанотрубок для обеспечения оптимальной прочности связи полимер-УНТ и равномерного распределения. Устойчивость углеродного каркаса одностенных нанотрубок при такой модификации снижается [12]. Равномерное распределение УНТ в термопласте и достижение порога перколяции затрудняется достаточно высокой вязкостью полимеров, а наноразмер и форма УНТ снижают вероятность контакта и образование непрерывной сетки взаимодействия [10]. На рис. 2 представлены результаты определения распределения нанотрубок в ЛПЭ и ПЭВП. Гладкая поверхность и наличие «волосков» свидетельствуют об отсутствии неравномерного распределения в материале, а агломераты – о неравномерности распределения, что подтверждает теоретические данные.

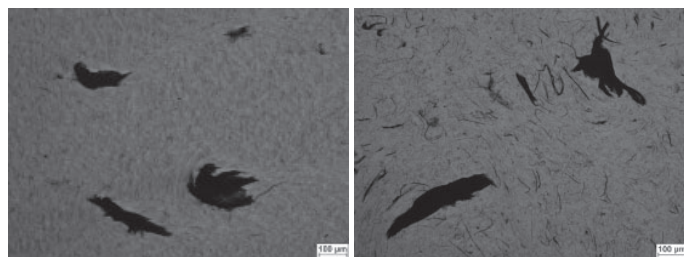


Рис. 2. Распределение УНТ в LLDPE (а) и ПЭ 273-83 (б) – данные оптической микроскопии.

Судя по информации производителя полимерных антистатиков, добавки мигрируют на поверхность изделия, как показано на рис. 3.

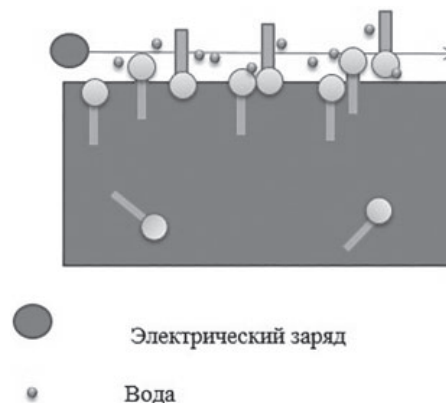


Рис. 3. Механизм действия полимерных антистатиков.

По данному механизму молекула мигрирует на поверхность полимера, а гидрофильная часть антистатической добавки поглощает

Таблица 3. Свойства концентратов и ПКМ.

Композиции	ПТР _{190°C} , г/10 мин	ВОИ ₂₀₀ , мин	E, МПа	σ _{рт} , МПа	σ _{пр} , МПа	ε _{пр} , %	ρ _v , Ом·см	ρ _s , Ом
ЛПЭНП-1	2,16 кг	1,8	70	278	10,0	25,0	590	10 ¹³
ЛПЭНП-2		2,7	–	179	11,0	15,9	240	10 ¹³
ПЭВП	5,0 кг	0,4	–	930	25	33	500	10 ¹³
Pre-Elec PE1296 (37% ТУ)	21,6 кг	1	36	1434	27	25	3	1,8·10 ³
Pre-Elec PE1296 (20% ТУ)		0,5	–	–	–	–	–	1,6·10 ⁵
Pre-Elec TP 11820 (25% ТУ)		6,1	65	1657	34	27	7	3,5·10 ⁴
Pre-Elec TP 11820 (15% ТУ)		1,4	–	–	–	–	–	1,6·10 ⁵
БАСКО ПН-Ф/02 – ПКМ (18% ТУ)	5,0 кг	1,0	27	1796	34	32	300	1,3·10 ⁵
ЛПЭНП-1 + 20% СН210	5 кг	1,4	70	524	14	23	390	6,8·10 ³
ЛПЭНП-1 + 20% С140		1,3	70	457	13	22	400	2,6·10 ⁴
ЛПЭНП-1 + 19% СН85		2,7	>80	459	13	22	390	2,7·10 ⁴
ПЭНП + 5% TUBALL Matrix 801	5,0 кг	5,4	<5	252	9,9	7,8	52	1,1·10 ¹⁴
ПЭВП + 5% TUBALL Matrix 801		0,6	65	890	26	28	430	3,8·10 ¹⁵
IONPHASE RSTAT2-PL + ЛПЭНП-2	2,16 кг	–	–	190	–	25,9	410	2,2·10 ¹¹
IONPHASE FSTAT2-PL + ЛПЭНП-2		–	–	132	–	11,2	190	2,0·10 ¹⁴
IONPHASE PE0108M-PL + ЛПЭНП-2		–	–	277	–	15,1	320	1,3·10 ¹⁰

влагу окружающей среды, благодаря проводимости воды образуется токопроводящий мост, по которому и высвобождается электрический заряд, что подтверждается полупроводниковыми свойствами ($\rho = 10^{10}$ Ом·см) композиции IONPHASE PE0108M-PL + ЛПЭ-2.

По результатам экспериментов, композиции на основе ПЭ 63 с добавками ТУ КГП OMCARB CH210, КГП OMCARB C140, КГП OMCARB CH85 являются электропроводящими ($\rho_v = 10^3\text{--}10^4$ Ом·см, $\rho_s = 10^4\text{--}10^5$ Ом), характеризуются достаточно высокой термостабильностью по ВОИ (70–80 мин.) и технологичностью (ПТР_{190°}, 5,0 кг = 0,2–3,0 г/10 мин.). Применение нанотрубок в качестве электропроводного наполнителя в высоковязком ПЭВП неэффективно. Наличие работ с положительным эффектом применения нанотрубок говорит лишь об актуальности дальнейшего их изучения в качестве добавок к полимерам. Необходимый уровень технических характеристик по уровню электрических, теплофизических, механических свойств для трубных покрытий достигается только при наполнении ТУ. Введение полимерных антистатиков постоянного действия позволяет понизить показатель удельного поверхностного электрического сопротивления ПЭВП максимум до $10^9\text{--}10^{10}$ Ом.

Авторы выражают благодарность компаниям PREMIX, OCSiAl, Croda, Барс-2 и Омск Карбон Групп за предоставление образцов для тестирования.

Литература

1. Отставнов А.А. Особенности борьбы со статическим электричеством, возникающим на полимерных трубопроводах // СОК, 2006, №8.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1977.
3. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Физматлит, 2008.
4. Гуль В.Е., Шенфильд Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2005.
6. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Переработка углеродосодержащих композиций на основе полиолефинов // Наука и образование. 2006. № 1 (41). С. 82–84.
7. Лушечкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 6–23.
8. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981.
9. Заикин А.Е., Бобров Г.Б., Снижение порога перколяции технического углерода в смесях полимеров // Вестник технологического университета, 2012, т.15, в.18. – С.119–126.
10. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н. и др. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // Труды ВИАМ, 2013, №9.
11. Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А. и др. Исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композиций // Вестник Томского государственного университета – 2016. №3 (5). – С. 15–23.
12. Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В. и др. Критерий эффективности использования функционализированных углеродных нанотрубок для улучшения физико-механических свойств эпоксидных смол // Авиационные материалы и технологии, 2010. №3(16). – С. 22–27.
13. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2013.
14. Елецкий А.В. Перколяционный переход в полимерах с малой присадкой УНТ // Электронный ресурс: http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2013/13_07/index.htm [Дата обращения 19.12.2019].

Особенности термической релаксации ориентированных органических стекол частично сшитой и линейной структуры

Features of thermal relaxation of oriented organic glasses with a partially crosslinked and linear structure

И.В. МЕКАЛИНА, И.В. ОРЛОВА, Д.Д. КРИЧЕВСКИЙ, А.А. ПОПОВ

I.V. MEKALINA, I.V. ORLOVA, D.D. KRICHEVSKY, A.A. POPOV

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow

admin@viam.ru

В работе проведены исследования влияния температурных воздействий на релаксационное поведение ориентированных оргстекел линейной структуры марки АО-120 и частично сшитой структуры марки АО-120С. Экспериментально определены температуры усадки ориентированных оргстекел при полном прогреве материала. Проведены исследования основных характеристик органических стекол частично сшитой и линейной структуры в неориентированном и ориентированном состояниях.

Ключевые слова: органические стекла, полиметилметакрилат, линейные оргстекла, частично сшитые оргстекла, тепловое воздействие, термическая релаксация, усадка

The effect of temperature impacts on the relaxation behavior of oriented plexiglass with a linear (AO-120 brand) and with partially cross-linked (AO-120C brand) structure has been studied. The shrinkage temperatures of oriented plexiglass at complete heating of the material have been determined experimentally. The basic characteristics of organic glasses of partially cross-linked and linear structure in undirected and oriented states are studied.

Keywords: organic glass, polymethylmethacrylate, linear plexiglass, partially cross-linked plexiglass, thermal effect, thermal relaxation, shrinkage

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-10-12

Введение

Развитие современного самолетостроения с каждым днем повышает уровень требований к материалам, применяемым в авиационных конструкциях [1–3]. Это положение относится как к металлическим материалам, так и к неметаллическим, в частности, к органическим стеклам, широко используемым в качестве конструкционных прозрачных материалов для остекления авиационной техники [4–5].

Органические стекла на основе полиметилметакрилата и его сополимеров обладают рядом ценных для авиационной практики свойств: малым весом, высокими оптическими свойствами, низкой теплопроводностью, легкой перерабатываемостью в изделия и др. [6].

Однако им свойственны и определенные недостатки: склонность к растрескиванию, чувствительность к концентраторам напряжений и др. [7–8]. Применение метода ориентации органического стекла позволяет улучшить их прочностные и эксплуатационные характеристики [9].

Ориентация органического стекла методом плоскостного растяжения заключается в равномерном плоскостном растяжении стекла, находящегося в высокоэластическом состоянии, с последующим охлаждением растянутого стекла под нагрузкой.

Ориентация значительно повышает характеристики пластичности органического стекла – в 2 раза возрастает ударная вязкость, стекло становится малочувствительным к локальным повреждениям – царапинам, трещинам и пробоям. Процессы ориентации, обусловленные гибкостью молекулярных цепей, приводят к более высокой упорядоченности структурных элементов и перераспределению связей, ответственных за сопротивление к разрушению. Исследования по установлению предельных температурных границ стабильности линейных размеров (температур усадки и длительной тепловой устойчивости) ориентированных органических стекол при условии неизменности степени ориентации являются

определяющими не только с позиций понимания структурных превращений, обусловленных ориентационными процессами, но и для установления температурных эксплуатационных возможностей и оптимизации режимов формообразования таких материалов [10–13].

Изучение кинетики развития релаксационных процессов имеет важное значение и при установлении возможности использования ориентированных оргстекел выше температуры их размягчения [14].

В настоящее время стекла СО-120А, АО-120, АО-120А линейного строения являются основными материалами остекления всех отечественных самолетов и вертолетов.

Разработано полиметилметакрилатное стекло частично сшитой (редкосшитой) структуры марки СО-120С. Разработка проведена ФГУП «ВИАМ» и АО «НИИ полимеров» [15].

ФГУП «ВИАМ» разработал технологии ориентации и формования деталей остекления на основе оргстекла в ориентированном состоянии марки АО-120С и неориентированном состоянии марки СО-120С. Для оргстекла редкосшитой структуры, как и для линейных оргстекел, оптимальной областью для ориентации является область высокоэластического состояния. В высокоэластическом состоянии при тепловом воздействии в значительной мере повышается молекулярная подвижность, ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия, тем самым создаются благоприятные условия для ориентационного деформирования. Введение сшивающего агента в состав полимера, практически не меняя температуру размягчения, приводит к существенному повышению температуры начала интенсивной термодеструкции. Но, несмотря на кажущееся расширение температурной области ориентационного деформирования, возможность ориентационных процессов существенно осложнена ограниченной деформируемостью таких стекол. Температурно-временные условия ориентации органических стекол частично сшитого строения отличаются от условий ориентации оргстекел линейного строения [16].

Новые оргстекла частично сшитой структуры обладают повышенной стойкостью к растрескиванию и образованию «трещин серебра» под действием растворителей и напряжений растяжения. Норма «серебростойкости» нового оргстекла под действием ацетона составляет 20 минут и превосходит нормы для линейных оргстекел СО-120 и АО-120 (3 минуты). Высокая стойкость к растрескиванию теплостойких оргстекел частично сшитой структуры, в отличие от оргстекел линейной структуры, позволяет формировать их даже в неориентированном состоянии способом «холодного» формирования – ниже температуры стеклования, что обеспечивает отсутствие отпечатков от форм и получение деталей с повышенными оптическими свойствами.

Также в ТУ на материал АО-120С введены новые показатели. Сопротивление к растрескиванию – характеристика хрупкого поведения органического стекла при ударных нагрузках (фактор интенсивности напряжений), обязательная характеристика в стандартах на ориентированное оргстекло (MIL-P-25690B, США). Термическая релаксация – важный показатель, характеризующий температуру, при которой наступает заметная деформация (усадка) ориентированного стекла или отформованной детали из него (от этого показателя зависит максимально возможная рабочая температура на поверхности фонаря).

За рубежом для деталей остекления вертолетов и самолетов применяются ориентированные оргстекла типа Plexiglas GS 249, в состав которых входит сшивающий агент (частично сшитой структуры). Применение оргстекел редкосшитой структуры обеспечит повышение атмосферостойкости и ресурса деталей органического остекления.

В данной работе проведены экспериментальные исследования термической релаксации ориентированного оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120, а также исследованы физико-механические и оптические свойства оргстекел в ориентированном и неориентированном состоянии.

Материалы и методы

Объектами исследования в работе являлись оргстекла: частично сшитой структуры полиметилметакрилатные неориентированное СО-120С и ориентированное АО-120С, полиметилметакрилатные линейной структуры неориентированное СО-120А и ориентированное АО-120.

Для оценки свойств органических стекол использовались следующие величины:

- температура размягчения по ГОСТ 15088;
- удельная ударная вязкость по ГОСТ 4647;
- прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости по ГОСТ 11262;
- серебростойкость – стойкость к поверхностному растрескиванию по ацетону ГОСТ 10667;
- коэффициент пропускания по ГОСТ 15875-80;
- исследование материалов остекления в условиях одностороннего нагрева – ММ 1.2.030-2004;
- определение склонности к релаксации ориентационных напряжений (термической усадки) органических стекол – ММ 1.2.081-2008;
- определение термической релаксации ориентированных оргстекел – ТУ 2216-007-25558743-2011.

Результаты

Проведены исследования термической усадки ориентированного оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120 при полном прогреве материала в диапазоне температур от 80°C до 120°C. Термическую усадку определяли по изменению степени ориентации образцов оргстекел. Результаты исследований релаксационных процессов ориентированных оргстекел представлены на рис. 1.

Начальная стадия нагрева характеризуется увеличением линейных размеров за счет термического расширения материала. Повышение температуры интенсифицирует релаксационные процессы вследствие увеличения тепловой подвижности звеньев ориентированной сетки макромолекул, возрастает роль усадочных явлений, скорость проявления которых последовательно сравнивается со скоростью термического расширения материала, а затем, превалируя над тепловым расширением при температуре усадки, происходит резкое сокращение линейных размеров материала.

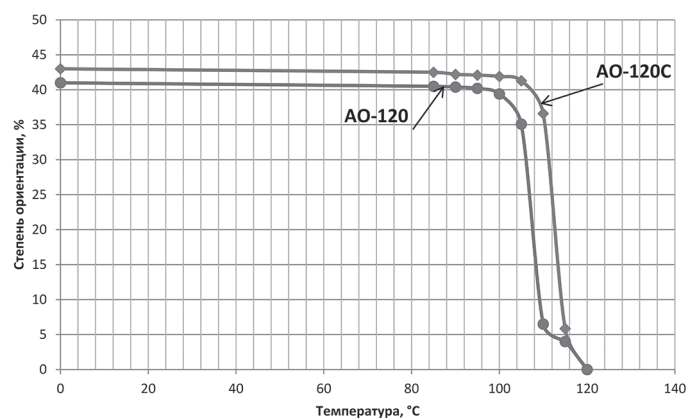


Рис. 1. Термическая усадка ориентированных оргстекел.

Установлено, что начало термической усадки у оргстекла АО-120С происходит при температуре 110°C, у оргстекел АО-120 – при 100°C. Повышение температуры стабильности линейных размеров на 10°C у оргстекла АО-120С повышает формоустойчивость и температуру эксплуатации деталей остекления на основе оргстекла по сравнению с оргстеклом АО-120.

Проведено исследование термической релаксации оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120. Термическую релаксацию ориентированных оргстекел определяли по изменению размеров образца, вызванному его усадкой при нагревании до температуры 110°C. Термическая релаксация – процент сокращения линейных размеров, отмеченных на образце, по сравнению с их первоначальной длиной. Из испытуемого материала вырезают образец размерами $(75 \pm 1) \times (75 \pm 1)$ мм. Перед испытаниями образцы высушивали в термощкафу при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (96 ± 1) ч. Образцы выдерживали в течение 24 часов в термощкафу при температуре 110°C. Те же самые образцы аналогичным образом подвергали испытанию при 145°C. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследований релаксационных процессов ориентированных оргстекел при температуре 110°C.

Свойства/ марка стекла	АО-120С	АО-120
Термическая релаксация при 110°C, %	10	13
Термическая релаксация при 145°C, %	37,5	41,2

Термическая релаксация оргстекел частично сшитой структуры не должна превышать 10% при температуре 110°C. Проведенные исследования показали, что термическая релаксация оргстекла АО-120С соответствует установленной норме и составляет 10%, для оргстекла линейной структуры АО-120 термическая релаксация превышает установленные значения и составляет 13%. Образец из оргстекла АО-120 визуально уменьшился в размерах, прогнулся по сравнению с образцом из оргстекла АО-120С (рис. 2).

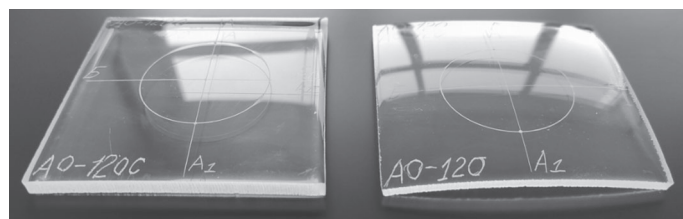


Рис. 2. Образцы оргстекел АО-120С и АО-120 после определения термической релаксации при 110°C.

Термическая релаксация оргстекел частично сшитой структуры при температуре испытания 145°C не должна быть больше 37,5%. Проведенные исследования показали, что термическая релаксация оргстекла АО-120С соответствует установленной норме и составляет 37,5%, для оргстекла линейной структуры АО-120 термическая релаксация превышает установленные значения и составляет 41,2%.

Основные показатели физико-механических, оптических и эксплуатационных свойств оргстекел СО-120С и АО-120С в сравнении с серийно применяемыми оргстеклами СО-120А и АО-120 приведены в таблице 2.

Неориентированное оргстекло частично сшитой структуры СО-120С обладает преимуществами по сравнению с оргстеклом линейной структуры СО-120А:

Таблица 2. Сравнительные характеристики новых оргстекел частично сшитой структуры СО-120С, АО-120С с серийными оргстеклами линейной структуры СО-120А и АО-120.

Свойства/ марка стекла		СО-120А неориентированное линейной структуры	АО-120 ориентированное линейной структуры	СО-120С неориентированное частично сшитой структуры	АО-120С ориентированное частично сшитой структуры
$T_{\text{размягчения}}, ^\circ\text{C}$		120	—	125	—
Коэффициент пропускания, %		93,0	93,0	93,0	93,0
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²		17,0	35,0	22,0	39,0
Прочность при растяжении, МПа		77,5	83,0	79,0	82,0
Относительное удлинение при разрыве, %		3,5	12,0	6,5	15,3
Модуль упругости, МПа		3000	3100	2600	2900
«Серебростойкость» по ацетону не менее, мин		3	3	20	20
Рекомендуемые рабочие температуры, $^\circ\text{C}$	При перепаде температур по толщине оргстекла	120/30	130/60	130/60	160/60

- повышение «серебростойкости» по ацетону в 6,5 раз;
- повышение относительного удлинения в 1,8 раза.

Ориентированное оргстекло частично сшитой структуры АО-120С обладает преимуществами по сравнению с ориентированным оргстеклом линейной структуры АО-120А:

- повышение «серебростойкости» по ацетону в 6,5 раз;
- повышение рабочей температуры на 30 $^\circ\text{C}$ при перепаде температур по толщине материала.

Обсуждение и заключение

Исследования термической усадки ориентированного оргстекла частично сшитой структуры в сравнении с ориентированным оргстеклом линейной структуры показали, что у оргстекла частично сшитой структуры АО-120С температура стабильности линейных размеров выше на 10 $^\circ\text{C}$, чем у оргстекла АО-120, при одинаковых значениях их температуры размягчения. По значению термической релаксации оргстекло частично сшитой структуры АО-120С устойчивее оргстекла линейной структуры АО-120: при 110 $^\circ\text{C}$ – на 3%, при 145 $^\circ\text{C}$ – на 3,7%. Повышенная температура начала термической релаксации оргстекла частично сшитой структуры дает возможность применения оргстекла АО-120С при перепаде температур по толщине до 160/60 $^\circ\text{C}$.

Применение деталей остекления на основе оргстекел частично сшитой структуры обеспечат:

- Высокую формоустойчивость, температуру эксплуатации и светопрозрачность;
- Повышенную стойкость к растрескиванию под действием растягивающих и напряжений растяжения («серебростойкость» по ацетону не менее 20 мин);
- Весовую экономию (2,5–3,0 раза по сравнению с деталями из силикатного стекла).

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №5. С. 7–17.
2. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №5. С. 392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. УрО РАН 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*, 2012. Т.82. № 6. С.520–530.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. № 1(34). С. 3–33 DOI:10.18577/2071-9140-2015-01-3-33.
6. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолётного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. № 3(48). С. 81–86. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.
7. Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г., Попов А.А. Особенности влияния атмосферных факторов на авиационные органические стекла // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2018. №11. С. 28–34. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-28-34.
8. Мекалина И.В., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Хитрова О.И. Перспективы применения различных типов остекления при изготовлении фонарей авиационной техники (обзор) // *Стекло и керамика*, 2017. №10. С.29–35.
9. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. – М.: Химия, 1981. – 216 с.
10. Трусова К.И., Лазарева Е.С., Гудимов М.М., Михеев С.А., Стойкость ориентированного органического стекла к воздействию перепада температур // *Свойства и переработка термопластов*. – М.: ОНТИ, 1970. – с. 121.
11. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Салько А.Е., Аржаков С.А. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол. // *Деформация и разрушение материалов*, №6. 2006.
12. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. Общие закономерности термостимулируемого восстановления полимерных стекол. // *Доклады Академии наук*, 2000. Т. 371. №4. С. 484–487.
13. Каблов Е.Н., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Мекалина И.В. Особенности релаксационного поведения полимерных стекол на основе полиметилметакрилата и их учет при прочностном расчете авиационного остекления // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2016. №9. С. 2–9.
14. Нарисава Н. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. С. 46–66.
15. Горелов Ю.П., Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Шалагинова И.А., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А., Айзатулина М.К. Химическое модифицирование прозрачных акрилатных полимеров для повышения эксплуатационных свойств деталей авиационного остекления // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С.79–84.
16. Петров А.А., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А. Исследование особенностей изготовления деталей остекления из частично сшитых органических стекол // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 32–34.

Набухание полиэтилена в органических растворителях и его влияние на механические свойства

Polyethylene swelling in organic solvents and its influence on mechanical properties

А.А. ЧЕРВОВ¹, Д.В. ДМИТРИЕВ¹, С.В. КОСТРОМИН², С.В. БРОННИКОВ²

A.A. CHERVOV¹, D.V. DMITRIEV¹, S.V. KOSTROMIN², S.V. BRONNIKOV²

¹ ООО «Славнефть-Красноярскнефтегаз», Красноярск, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹ Slavneft-Krasnoyarskneftegaz Ltd., Krasnoyarsk, Russia

² Institute of Macromolecular Compounds, RAS, St. Petersburg, Russia

chervovaa@snkng.ru

Представлены результаты кинетических исследований сорбции ортодихлорбензола и ортоксилотола образцами полиэтилена низкого давления различной толщины в течение 35 суток. Показано, что сорбция растворителей приводит к набуханию полимера и его пластификации, выражающейся в изменении его механических характеристик: предела прочности, деформации до разрушения и модуля Юнга.

Ключевые слова: полиэтилен низкого давления, органические растворители, механические свойства

The results of kinetic investigations of the orthodichlorobenzene and orthoxylene sorption by the high density polyethylene specimens of different thickness for 35 days are presented. It is shown that the sorption of solvents results in swelling of the polymer and its plasticization, which is expressed in changes in its mechanical characteristics such as ultimate strength, deformation to failure, and Young's modulus.

Keywords: low-pressure polyethylene, organic solvents, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-13-14

В последние годы наблюдается интерес к исследованию влияния агрессивных жидкостей на свойства полиэтилена (ПЭ). Так, в работе [1] представлены результаты исследования воздействия смеси толуол/метанол (50%/50%) на механические свойства ПЭ. В работе [2] в качестве агрессивных жидкостей были выбраны 20% серная кислота и сырая нефть, в работе [3] – смесь изоктан/толуол, а в работе [4] – дизельное и биодизельное топливо. Актуальность выполненных исследований обусловлена использованием ПЭ, армированного металлическим кордом, в качестве внутренней оболочки труб для транспорта нефти и нефтепродуктов.

В настоящей работе объектом исследований был выбран полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 276, ГОСТ 16338-85, производство ООО «Ставролен». Образцы ПЭНД в виде брусков размерами 80×10×4 мм (типоразмер В2, ГОСТ 33693-2015) были получены механической обработкой образцов типа «двусторонняя лопатка» (типоразмер А1), произведенных с использованием литьевой машины IntElect 50-110 smart. Механические испытания образцов были выполнены на испытательной машине Instron 5966 при комнатной температуре и скорости растяжения 100 мм/мин. Длина измерительной базы составляла 20 мм.

Для моделирования воздействия жидких углеводородов на внутренние стенки нефтепроводов были выбраны ортодихлорбензол (C₆H₄Cl₂) и ортоксилотол (C₈H₁₀) с учетом того, что в нефти, нефтепродуктах и газовом конденсате присутствуют ароматические углеводороды.

Образцы ПЭНД помещались в эксикаторы, наполненные органическими растворителями, и выдерживались при температуре 60°C в течение 45 сут. Степень набухания α определяли по формуле

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \cdot 100\%,$$

где m_0 – исходная масса образца, а m – масса образца после выдержки в органическом растворителе.

Результаты измерений степени набухания приведены на рис. 1.

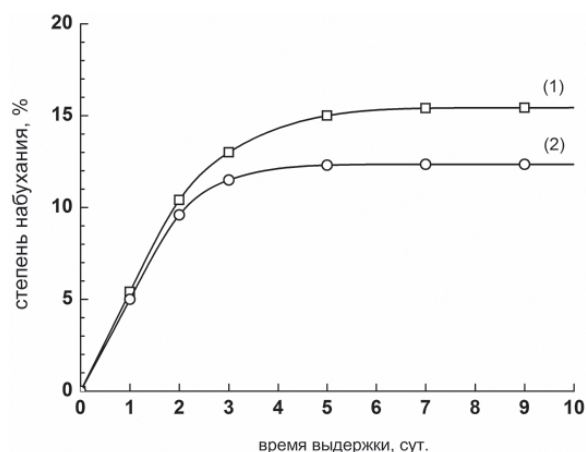


Рис. 1. Кинетика набухания образцов ПЭНД в виде лопаток в ортодихлорбензоле (1) и ортоксилотолуоле (2).

Видно, что в процессе выдержки образцы ПЭНД сорбируют органические растворители, причем равновесное набухание в ортодихлорбензоле (15,5%) достигается через 9 суток, а в ортоксилотолуоле (12,4%) – через 7 суток. Полученные результаты близки к данным, имеющимся в литературе [1–4]. ПЭНД, являясь неполярным полимером, демонстрирует высокое сродство к ароматическим жидким углеводородам, что приводит к значительной сорбции растворителей, вызывающей пластификацию ПЭНД (см. далее). При этом химического взаимодействия между полимером и растворителями не происходит.

На рис. 2 в качестве примера представлены типичные экспериментальные зависимости напряжения σ_z от относительной деформации ϵ для исходных образцов ПЭНД и образцов, подвергнутых равновесному набуханию в органических растворителях в течение 20 суток. Значения σ_z приведены в расчете на исходное сечение образцов.

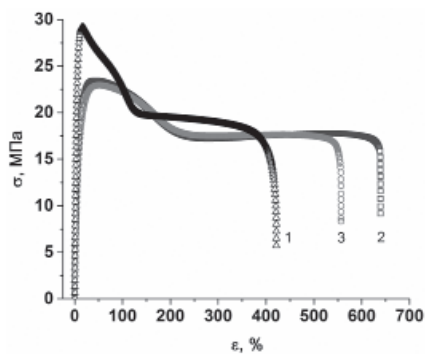


Рис. 2. Зависимость экспериментальных напряжений от деформации образцов ПЭНД. 1 – исходный образец, 2 – образец, выдержанный в ортодихлорбензоле 20 сут., 3 – образец, выдержанный в ортоксилоле 20 сут.

Из рис. 2 видно, что деформация до разрушения ε исходных образцов ПЭНД достигает 400%, а образцов, выдержанных в органических растворителях, превышает 600% (ортодихлорбензол) и 550% (ортоксилол). Очевидно, что в процессе растяжения образцов до таких значений деформации площадь их поперечного сечения существенно меняется. Для учета этих изменений были рассчитаны значения истинного напряжения [5] как

$$\sigma_{\text{и}} = \sigma_0(1 + \varepsilon)$$

Зависимости истинных напряжений от относительной деформации приведены на рис. 3, из которого были определены значения предела прочности σ_p , деформации до разрушения ε_p и модуля Юнга E (средние значения по данным пяти измерений), приведенные в таблице 1 для образцов исходного ПЭНД и образцов ПЭНД, выдержанных в органических растворителях в течение времени $t = 20$ сут. Для сравнения там же приведены данные для образцов ПЭНД, выдержанных в органических растворителях в течение 1 сут.

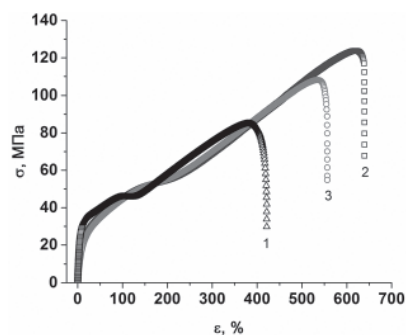


Рис. 3. Зависимость истинных напряжений от деформации образцов ПЭНД. 1 – исходный образец, 2 – образец, выдержанный в ортодихлорбензоле 20 сут., 3 – образец, выдержанный в ортоксилоле 20 сут.

Как видно из таблицы 1, механические характеристики ПЭНД претерпевают значительные изменения при выдержке в органических растворителях уже при $t = 1$ сут. Модуль Юнга ПЭНД существенно уменьшается, а деформация до разрушения – увеличивается, что приводит к некоторому увеличению предела прочности за счет большей ориентации образцов. При равновесном насыщении ПЭНД органическими растворителями ($t = 20$ сут.) изменения механических свойств по сравнению с исходными образцами становятся более заметными.

Таблица 1. Механические характеристики исходных образцов ПЭНД и образцов, подвергнутых выдержке в органических растворителях.

Органический растворитель	σ_p , МПа		ε_p , %		E , МПа	
	$t = 1$ сут.	$t = 20$ сут.	$t = 1$ сут.	$t = 20$ сут.	$t = 1$ сут.	$t = 20$ сут.
без растворителя	86		385		1051	
ортодихлорбензол	92	117	435	577	588	482
ортоксилол	107	130	536	648	502	440

Из приведенных результатов можно сделать вывод о пластификации полимера при его выдержке в органических растворителях. Сорбируясь в аморфных областях ПЭНД, они способствуют увеличению подвижности макромолекул ПЭНД и повышают вероятность перехода свернутых гош-конформеров в вытянутые транс-конформеры при растяжении образцов ПЭНД [1–4].

При проектировании и изготовлении внутренних полимерных оболочек труб актуальна информация о зависимости набухания стенок труб от их толщины. Для исследования кинетики набухания образцов ПЭНД в зависимости от их толщины были получены образцы ПЭНД в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 5, 10, 15 и 20 мм, которые помещали в емкости, наполненные ортодихлор-

бензолом и ортоксилолом, и выдерживали их при 60°C в течение 35 сут., контролируя изменение массы с течением времени. Условия испытаний соответствовали ГОСТ 12020-72.

На рис. 4 представлена кинетика набухания образцов ПЭНД толщиной 5, 10, 15 и 20 мм в ортодихлорбензоле. В этом растворителе образцы набухают до равновесного состояния примерно за 9, 23, 35 и 46 сут. соответственно (последнее значение получено путем экстраполяции). Равновесная степень набухания всех образцов составляет 15,5%.

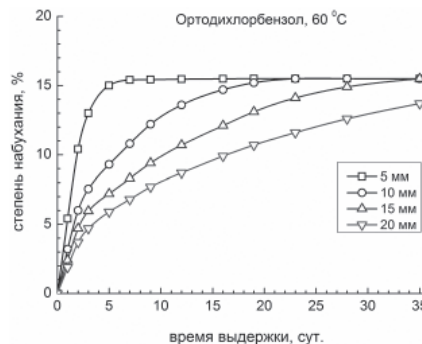


Рис. 4. Кинетика набухания образцов ПЭНД различной толщины в ортодихлорбензоле.

Аналогичные зависимости степени набухания с течением времени демонстрируют образцы ПЭНД тех же толщин в ортоксилоле (рис. 5), в котором образцы набухают до равновесного состояния примерно за 7, 21, 28 и 38 сут. соответственно (последнее значение получено путем экстраполяции). Равновесная степень набухания всех образцов составляет 12,4%.

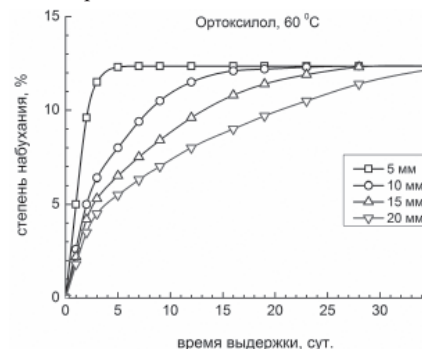


Рис. 5. Кинетика набухания образцов ПЭНД различной толщины в ортоксилоле.

Из приведенных результатов видно, что скорость набухания выше у образцов ПЭНД с меньшей толщиной. Это связано с тем, что время набухания пропорционально отношению площади поверхности к объему образца и пропорционально коэффициенту диффузии жидкости в полимерную матрицу.

Таким образом, при выдержке образцов ПЭНД в ароматических органических растворителях наблюдается сорбция растворителей, что выражается в набухании образцов и их пластификации, приводящей к увеличению деформации до разрушения, небольшому увеличению прочности и снижению модуля Юнга. Полученные результаты следует принимать во внимание при проектировании и изготовлении внутренних полимерных оболочек труб, предназначенных для транспортировки нефти и нефтепродуктов.

Литература

- Ghabeche W., Chaoui K., Zeghib N. Mechanical properties and surface roughness assessment of outer and inner HDPE pipe layers after exposure to toluene methanol mixture. // International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, Vol. 103, pp. 2207–2225.
- Rehab-Bekkouch S., Ghabeche W., Kaddeche M., Kiass N., Chaoui K. Mechanical behaviour of machined polyethylene filaments subjected to aggressive chemical environments. // Mechanika, 2009, Vol. 77, No. 3, pp. 40–46.
- Schoeffl P.F., Lang R.W. Effect of liquid oilfield-related media on slow crack growth behavior in polyethylene pipe grade materials. // International Journal of Fatigue, 2015, Vol. 72, pp. 90–101.
- Erdmann M., Böhning M., Niebergall U. Physical and chemical effects of biodiesel storage on high-density polyethylene: Evidence of co-oxidation. // Polymer Degradation and Stability, 2019, Vol. 161, pp. 139–149.
- Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.

Экспресс-метод определения реологических свойств нитратцеллюлозных лаков на штативном пенетрометре

Express method for determining the rheological properties of cellulose nitrate lacquers using a rack penetrometer

Д.Р. СИРАЗИЕВА, Т.А. ЕНЕЙКИНА, Н.Ю. ИВАНОВ, А.П. ПАВЛОВ, Р.Ф. ГАТИНА

D.R. SIRAZIEVA, T.A. ENEYKINA, N.YU. IVANOV, A.P. PAVLOV, R.F. GATINA

Федеральное казенное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», Казань, Россия.

"State Research Institut of Chemical Products" Federal State Enterprise, Kazan city, Russia

gnihip@bancorp.ru

Предложен экспресс-метод анализа реологических характеристик порохового лака на стадии лакообразования при водно-дисперсионном формировании сферических порохов (СФП) на базе модифицированного штативного пенетрометра по величине предельного (нулевого) напряжения сдвига, определяемого по глубине погружения индентора в пластифицированную полимерную массу. Установлены константы измерительных систем (шариковых и конических) пенетрометра, лежащие в пределах от 3,23 до 18,74, позволяющие определять реологические характеристики лаков с концентрацией 25–50%. Расхождение показателей, полученных на штативном пенетрометре и вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком, составляет не более 8%, что соответствует требованиям документов по стандартизации. Штативный пенетрометр рекомендован для оперативного контроля качества пороховых лаков в производстве СФП.

Ключевые слова: предельное напряжение сдвига, пороховой лак, штативный пенетрометр, вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком, константы штативного пенетрометра

An express method is proposed for the analysis of the rheological characteristics of a powder lacquer at the stage of a lacquer formation during the aqueous-dispersive formation of ball powders (BP). The method uses the modified rack penetrometer and is based on the value of the yield (zero) shear stress, determined by the depth of immersion of the indenter in the plasticized polymer mass. The constants of the measuring systems (ball and conical) of the penetrometer have been established, ranging from 3.23 to 18.74, which allow determining the rheological characteristics of lacquers with a concentration of 25–50%. The discrepancy between the values obtained on a rack penetrometer and a Höppler viscometer with a pressing ball doesn't exceed 8%, which meets the requirements of standardization documents. A rack penetrometer is recommended for operational quality control of powder lacquers in the production of BP.

Keywords: a limiting shear stress, a powder lacquer, a tripod penetrometer, Hoppler viscometer with a pressing ball, tripod penetrometer constants

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-15-21

Введение

В производстве сферических порохов (СФП), изготавливаемых по водно-дисперсионной технологии, стоит задача осуществления численного дискретного контроля реологических характеристик порохового лака на фазе формирования гранул без прерывания операции лакообразования. Попытки решить эту задачу с помощью различных подходов не дали положительных результатов. В настоящее время, как и 50 лет назад, качество пластифицированной полимерной массы оценивается субъективно по её способности деформироваться, которая фиксируется тактильно, что требует высокой квалификации и профессиональных навыков исполнителей. Такой метод оценки технологических свойств лака не обеспечивает стабильности выхода целевой фракции пороха, так как зависит от мастерства исполнителя и не поддается стандартизации. Дополнительные трудности при оценке реологических характе-

ристик лака возникают при использовании сырья с переменными свойствами, в частности, пироксилина с различными вязкостными показателями, изменяющимися от партии к партии, и устаревших порохов с истекшим гарантийным сроком хранения.

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что применяемый в настоящее время тактильный метод оценки качества пороховых лаков на фазе формирования СФП имеет ряд недостатков, к которым можно отнести:

- субъективность;
- отсутствие стандартизации испытаний;
- отсутствие численного определения реологических характеристик.

При разработке прибора, позволяющего оценить качество лака количественными показателями, учитывался тот факт, что в производстве СФП исключается применение на рабочих местах элек-

Таблица 1. Параметры процесса лакообразования модельных НЦ-НГЦ лаков.

Пороховой лак	Соотношение между компонентами	Модуль по ЭА	Концентрация порохового лака, %	Модуль по воде	Температура лакообразования, °С
НЦ-НГЦ	85:15 и 87,5:12,5	2	50	4	68±0,5
		3	33		
		4	20		

трооборудования. Поэтому за основу был взят известный конус Бойченко [1], и на его базе была создана усовершенствованная конструкция применительно к температурным условиям приготовления порохового лака (65–68°C), представленная в экспериментальной части. Поскольку пороховые лаки являются неньютоновскими жидкообразными системами, реологические свойства которых описываются нелинейной зависимостью напряжения сдвига от скорости сдвига, то в качестве измеряемой реологической характеристики взято предельное (нулевое) напряжение сдвига.

В связи с этим в данной работе были проведены исследования по установлению констант корреляции для шариковых и конических инденторов пенетromетра, а в качестве стандарта использовался вискозиметр Гепплера.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования применялись:

- нитраты целлюлозы марки 1 П с влажностью 28,9% и вязкостью 4,2°Э, содержание азота – 212,9 мл NO/г;
- пороховая масса с влажностью 40,8%, содержание нитроглицерина (НГЦ) 30% мас.;
- растворитель – этилацетат (ЭА).

Приготовление модельных 25–50%-ных НЦ-НГЦ лаков при соотношении НЦ:НГЦ = (87,5÷85,0):(12,5÷15,0) проводилось из представленных выше компонентов по водно-дисперсионной технологии СФП в реакторе формирования [2]. В таблице 1 представлены параметры процесса лакообразования модельных НЦ-НГЦ лаков.

Отбор проб лака из реактора формирования осуществлялся при $T = 68,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, соответствующей реальной температуре завершения процесса лакообразования при водно-дисперсионном способе формирования гранул СФП. Далее исследуемые лаки поочередно загружались в измерительные сосуды разогретого до $T = 68,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком и подвергались термостатированию при той же температуре в течение 20 минут.

Определение времени погружения шарика. В качестве основного экспериментального параметра было использовано время погружения шарика (t) в 25–50%-ные НЦ-НГЦ лаки при прохождении им фиксированного пути в 3 см в зависимости от нагрузки F , которая подбиралась индивидуально для каждой исследуемой концентрации полимерного лака по методике работы [3]. Минимальное значение F определялось условием погружения шарика в испытуемый образец с возможностью фиксации пройденного шариком пути, а максимальное значение F ограничивалось временем погружения шарика не более 16 с.

В таблице 2 представлены условия проведения испытаний НЦ-НГЦ лаков в ЭА и геометрические характеристики измерительных частей аппарата для них.

Для построения кривых течения НЦ-НГЦ лаков были использованы математические зависимости, предложенные авторами работы [4], позволяющие посредством коэффициентов корреляции преобразовать прилагаемую нагрузку F на шарик в напряжение сдвига τ , а скорость перемещения шарика U в испытуемом образце под действием этой нагрузки – в скорость сдвига $\dot{\gamma}$. Далее строили график зависимости τ от $\dot{\gamma}$.

Предельное (нулевое) напряжение сдвига ($\tau_{\text{пред}}$) НЦ-НГЦ лаков находили графическим методом на основе их кривых течения. За $\tau_{\text{пред}}$ принимали точку пересечения, образующуюся при экстраполяции прямолинейного участка кривой течения на ось напряжения сдвига [5].

Определение глубины погружения стержня с упором и с различными инденторами в НЦ-НГЦ лаки в зависимости от приложенной нагрузки F проводилось на разработанном авторами штативном пенетromетре. Общий вид штативного пенетromетра, вспомогательные устройства для проведения измерений и переносной кейс для хранения прибора представлены на рис. 1–2.

Для расширения диапазона измерения реологических характеристик полимерного лака прибор снабжен различными инденторами: взаимозаменяемые сферы с диаметрами в пределах от 12,3 до 26,0 мм, перфорированные диски с диаметрами в пределах от 25 до 40 мм с цилиндрическими и коническими отверстиями с диаметром 4 мм и конусы с диаметрами в пределах от 7,9 до 16,6 мм, высотой 20–30 мм и углами при вершинах в пределах от 15 до 45°.

Инденторы с упором и индентора, накручивающегося на его нижнюю часть. Применение каждого типа измерительной системы обусловлено консистенцией порохового лака, концентрация которого варьируется модулем по этилацетату в зависимости от фракционного состава и для переработки пороховых лаков по водно-дисперсионной технологии составляет 2,0–6,0. Для этого вес измерительной системы изменяется в пределах от 24,8–48,5 г, а глубина погружения стержня с упором и индентором в пороховой лак увеличивается до 90 мм, что значительно расширяет диапазон измерения реологических характеристик пороховых лаков.



Рис. 1. Общий вид штативного пенетromетра и вспомогательные устройства для проведения измерений: 1 – корпус, 2, 13 – измерительная линейка по ГОСТ 427, 3 – винты, 4 – стержень, 5 – упор, 6 – индентор – сфера, 7 – цилиндрическая чаша, 8 – крышка с отверстием, 9 – лапка, 10 – штатив, 11 – подставка, 12 – термометр электронный, 14 – придавливающее устройство, 15 – секундомер механический, 16 – крышка.

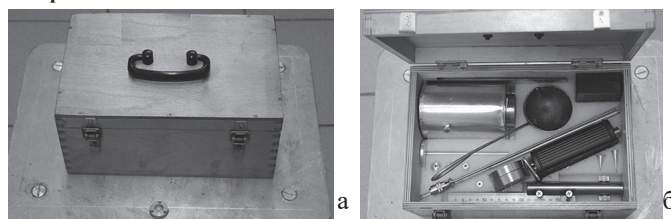


Рис. 2. Переносной кейс для хранения штативного пенетromетра: а – внешний вид, б – элементы штативного пенетromетра.

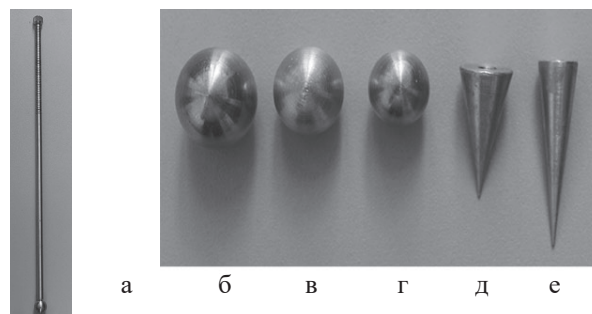


Рис. 3. Измерительная система (а) и виды взаимозаменяемых инденторов (б–е): б – сфера с диаметром 16 мм и массой 6,2 г (система С-3), в – сфера с диаметром 14 мм и массой 3,9 г (система С-2), г – сфера с диаметром 12,3 мм и массой 2,7 г (система С-1), д – конус с диаметром 10,7 мм, углом при вершине 30° и массой 1,6 г (система К-2), е – конус с диаметром 7,9 мм, углом при вершине 15° и массой 1,3 г (система К-1).

В настоящем исследовании определение глубины погружения измерительной системы в пороховые лаки проводилось для из-

Таблица 2. Условия проведения испытаний НЦ-НГЦ лаков.

НЦ-НГЦ система	Температура T , °C	Измерительная система	Масса груза в положениях, г		Диаметр сосуда, D , см	Диаметр шарика, δ , см	Площадь поперечного сечения шарика, S , см ²					
			плечо А	плечо В								
25%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	68,0±0,5	1-100	23,0	0	2,024	1,596	2,001					
			11,5	11,5								
			57,7	0								
			69,2	0								
			57,7	11,5								
			69,2	11,5								
			57,7	23,0								
33%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак		2MS	69,2	0	2,010	1,265	1,257					
			57,7	11,5								
			0	57,7								
			0	69,2								
			11,5	69,2								
			0	80,7								
			172,6	0								
50%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	2MS	172,6	0	2,010	1,265	1,257						
		172,6	23									
		241,8	11,5									
		0	172,6									
		57,7	172,6									
		80,7	172,6									
		69,2	184,1									
25%-ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак	68,0±0,5	1-100	11,5	11,5	2,024	1,596	2,001					
			0	23								
			57,7	11,5								
			69,2	11,5								
			57,7	23,0								
			0	57,7								
			11,5	57,7								
33% -ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак	68,0±0,5	2MS	0	23	2,010	1,265	1,257					
			57,7	0								
			69,2	11,5								
			57,7	23								
			0	57,7								
			0	69,2								
			11,5	69,2								
			195,6	0								
			172,6	57,7								
			172,6	69,2								
			57,7	172,6								
			57,7	184,1								
			57,7	195,6								
			0	230,3								
50%-ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак								0	23			
								57,7	0			
								69,2	11,5			
								57,7	23			
								0	57,7			
								0	69,2			
								11,5	69,2			

Таблица 3. Основные технические характеристики измерительных систем штативного пенетromетра.

Измерительная система	Диаметр измерительной чаши внутренний, D , мм	Индентор	Геометрические характеристики индентора				Геометрические характеристики стержня			Масса упора, г	Масса стержня с упором, г	Масса измерительной системы (индентор + стержень с упором), г
			диаметр, d , мм	высота, h , мм	угол при вершине, α , °	масса, г	диаметр, d мм	длина L , мм	масса, m , г			
С-1	46	сфера	12,3	12,5	—	2,7	6	300	22,0	1,5	23,5	26,2
С-2			14,0	13,1	—	3,9						27,4
С-3			16,0	16,3	—	6,2						29,7
К-1		конус	7,9	29,8	15	1,3						24,8
К-2			10,7	20,9	30	1,6						25,1

мерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 со сферическими и коническими инденторами. В таблице 3 представлены основные технические характеристики измерительных систем штативного пенетromетра, а на рис. 3 – измерительная система и виды взаимозаменяемых инденторов.

Принцип работы штативного пенетromетра основан на определении глубины погружения индентора в материал (h) под воздей-

ствием вертикальной силы (F), на основании которой и определяется предельное напряжение сдвига.

Измерение глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ лаки на измерительных системах со сферическими и коническими инденторами С-1, С-2, С-3, К-1, К-2, представленными в таблице 3, проводилось следующим образом (рис. 4 а-в): пороховой лак, отобранный из реактора формирования специальным пробоотбор-

ником на стадии лакообразования, загружался в предварительно прогретую горячей водой с температурой $T = 80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 20 минут цилиндрическую чашу 1 до метки, нанесенной на ее внутренней поверхности. Поверхность массы выравнивалась придавливающим устройством в уровень с меткой чаши, чаша закрывалась крышкой с отверстием (рис. 4 а). Далее отворачивался один из винтов 4 корпуса 5, и стержень 6 с упором и индентором подносился к поверхности порохового лака (рис. 4 б). После этого стержень 6 закреплялся винтом 4 в корпусе 5 аппарата. Далее винт 4 отворачивался и стержень 6 с упором и индентором под действием собственного веса погружался в пороховой лак в течение 15 с. По измерительной линейке 7 определялась глубина (h) погружения стержня с индентором в пороховой лак за фиксированное время (t) 15 с (рис. 4 в), которое напрямую зависит от консистенции порохового лака. В отверстие крышки вставлялся термометр и замерялась температура лака. Измерения глубины погружения на измерительных системах и температуры лака повторялись 3 раза.

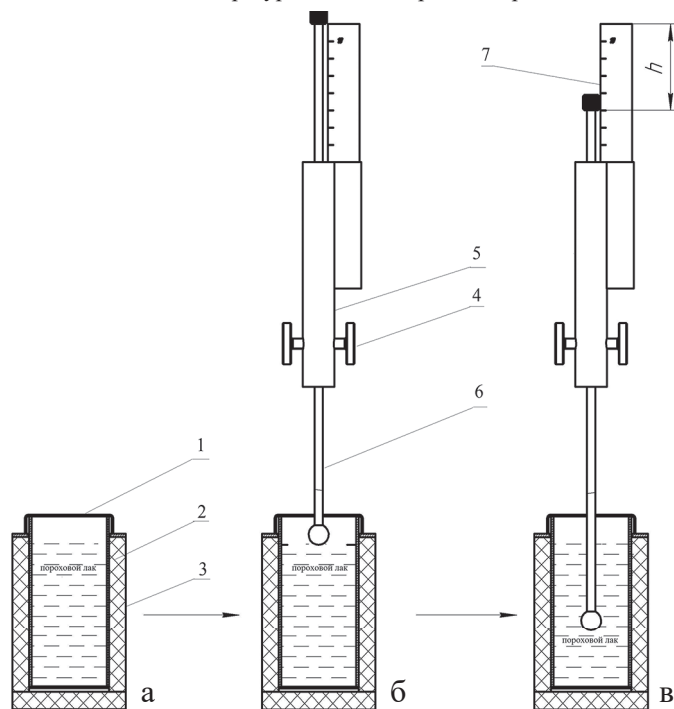


Рис. 4. Схема внедрения стержня с сферой ($d = 12,3$ мм) в пороховой лак, где 1 – цилиндрическая чаша; 2 – слой теплоизоляционного материала толщиной 16 мм; 3 – кожух; 4 – винты; 5 – корпус; 6 – стержень с упором и индентором; 7 – измерительная линейка. а – загрузка порохового лака в цилиндрическую чашу до метки; б – поднесение стержня со сферой к поверхности порохового лака; в – погружение стержня со сферой в пороховой лак в течение 15 с с фиксацией глубины его погружения по измерительной линейке.

Предельное напряжение сдвига НЦ-НГЦ лаков на пенетрометре определялось на основе глубины погружения стержня с индентором в лак и вычислялось по формуле Ребиндера [6] (1):

$$\tau_{\text{пред}} = K_{\alpha} \times \frac{F}{h^2}, \quad (1)$$

где K_{α} – безразмерная константа прибора, находится для каждой измерительной системы по формуле (3); F – усилие, вычисляемое по формуле (2); h – глубина погружения стержня с индентором, м.

$$F = m \times g \quad (2)$$

где m – масса стержня с упором и индентором, в зависимости от вида измерительной системы меняется в пределах от 0,0248 до 0,0297 кг (для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1, К-2); g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$.

Формула Ребиндера имеет универсальный характер и применима для пенетromетра с любой массой и видом индентора, поскольку каждый индентор с его техническими особенностями имеет собственное значение константы [7].

Результаты и их обсуждение

Процесс получения СФП начинается с фазы формирования, начальной стадией которой является приготовление порохового лака, где обеспечивается:

- начальная гомогенизация компонентов в массе – главный первичный показатель изотропности физико-химических свойств, скорректировать который на последующих стадиях процесса невозможно;
- оптимальный уровень вязкости полимерного лака, определяющий форму порохового элемента и массовый выход целевой фракции.

В настоящее время достижение требуемых свойств порохового лака можно оценить только после завершения процесса формирования гранул с корректировкой режимов лакообразования последующей операции. Таким образом, отсутствие экспрессных методов оценки качества порохового лака не позволяет оперативно управлять процессом непосредственно на производстве, что затрудняет стабилизацию выхода целевой фракции пороха от операции к операции. Поэтому особое внимание было уделено исследованию возможности экспрессной оценки реологических характеристик порохового лака.

Поскольку приготовление порохового лака на фазе формирования СФП осуществляется при температуре $65\text{--}68^\circ\text{C}$, то определение реологических характеристик проводили при температуре 68°C .

В таблице 4 приведены реологические характеристики НЦ-НГЦ лаков различной концентрации, полученные на вискозиметре Гепплера в зависимости от приложенных нагрузок, а на рис. 5 – кривые течения при той же температуре, на основании которых методом экстраполяции получены $\tau_{\text{пред}}$.

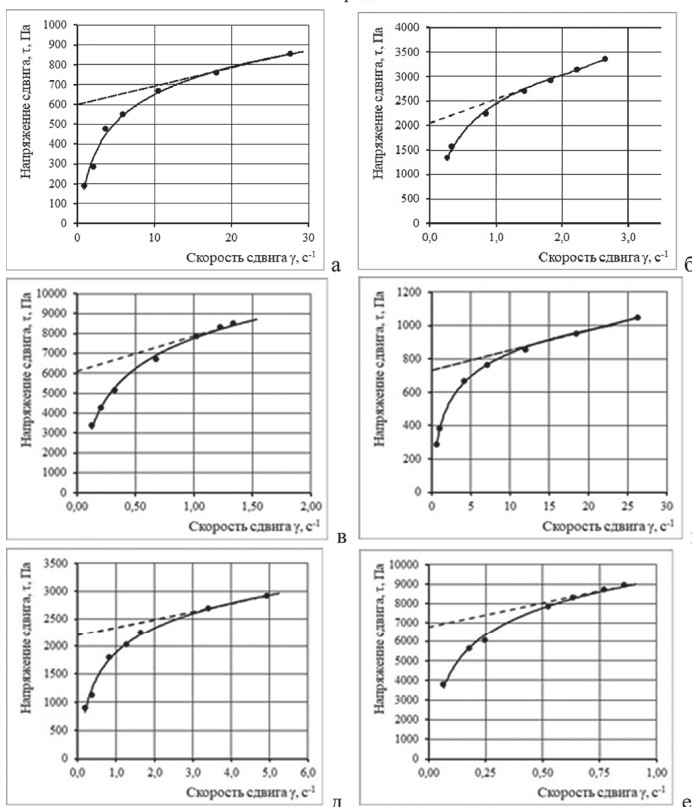


Рис. 5. Кривые течения НЦ-НГЦ лаков при $T=68,0\pm 0,5^\circ\text{C}$ с концентрацией: а – 25% (85;15); б – 33% (85;15); в – 50% (85;15); г – 25% (87,5;12,5); д – 33% (87,5;12,5); е – 50% (87,5;12,5).

Для установления констант K_{α} для шариковых и конусных измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетromетра воспользуемся формулой Ребиндера (1), которая примет следующий вид:

$$K_{\alpha} = \tau_{\text{пред}} \times \frac{h^2}{F}, \quad (3)$$

Подставляя в нее данные $\tau_{\text{пред}}$ для НЦ-НГЦ лаков, полученные на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком (рис. 5), и значения глубин погружения стержня с упором и индентором, полученные на штативном пенетromетре для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2, выведем коэффициенты пропорциональности – константы (K_{α}) для инденторов штативного пенетromетра (таблицы 5 и 6).

Из таблиц 5 и 6 видно, что концентрация порохового лака определяет или ограничивает применение той или иной измерительной системы. Так, например, для 25%-ных и 33%-ных пороховых лаков, независимо от соотношения НЦ и НГЦ в нем, пригодны все

Таблица 4. Значения напряжения сдвига, скорости сдвига и динамической вязкости НЦ-НГЦ лаков в зависимости от приложенной нагрузки при $T = 68,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, полученные на вискозиметре Гепплера.

НЦ-НГЦ система	Нагрузка, F , гс	Время, t , с	Давление, прикладываемое к шарiku, P , Па	Напряжение сдвига, τ , Па	Скорость погружения шарика, U , см/с	Скорость сдвига, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Динамическая вязкость, η , Па·с
25%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	37,38	56,34	1832,09	189,75	0,05	0,93	204,504
	56,06	25,33	2748,13	284,62	0,12	2,06	137,915
	93,76	14,11	4596,15	476,02	0,21	3,70	128,487
	112,45	8,86	5512,19	550,00	0,34	5,90	93,218
	131,14	4,98	6428,24	665,77	0,60	10,50	63,425
	149,83	2,89	7344,28	760,65	1,04	18,09	42,052
	168,51	1,89	8260,33	855,52	1,59	27,66	30,931
33%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	112,45	50,53	8774,23	1346,70	0,06	0,27	4976,135
	131,14	40,37	10232,38	1570,51	0,07	0,34	4636,273
	187,53	16,07	14632,18	2245,80	0,19	0,85	2639,116
	224,90	9,56	17548,47	2693,41	0,31	1,43	1882,915
	243,59	7,44	19006,61	2917,21	0,40	1,84	1587,126
	262,28	6,13	20464,76	3141,01	0,49	2,23	1407,994
	280,48	5,15	21884,87	3358,97	0,58	2,66	1264,983
50%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	280,48	107,89	21884,87	3358,97	0,03	0,13	26500,785
	355,23	67,01	27717,45	4254,18	0,04	0,20	20846,182
	430,30	42,11	33575,39	5153,28	0,07	0,32	15868,650
	560,95	20,15	43769,73	6717,95	0,15	0,68	9898,801
	654,71	13,34	51085,82	7840,85	0,22	1,03	7648,739
	692,09	11,17	54002,11	8288,46	0,27	1,22	6770,139
	710,78	10,21	55460,26	8512,26	0,29	1,34	6355,376
25%-ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак	56,06	83,79	2748,13	284,62	0,04	0,62	456,214
	74,75	50,37	3664,18	379,50	0,06	1,04	365,668
	131,14	12,38	6428,24	665,77	0,24	4,22	157,671
	149,83	7,3	7344,28	760,65	0,41	7,16	106,221
	168,51	4,35	8260,33	855,52	0,69	12,02	71,191
	187,53	2,83	9192,30	952,05	1,06	18,47	51,541
	206,21	1,99	10108,34	1046,92	1,51	26,27	39,854
33%-ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак	74,75	70,77	5832,58	895,21	0,04	0,19	4632,802
	93,76	37,19	7316,09	1122,90	0,08	0,37	3053,787
	149,83	16,4	11690,53	1794,31	0,18	0,83	2151,848
	168,51	10,7	13148,67	2018,11	0,28	1,28	1579,062
	187,53	8,27	14632,18	2245,80	0,36	1,65	1358,151
	224,90	4,01	17548,47	2693,41	0,75	3,41	789,800
	243,59	2,77	19006,61	2917,21	1,08	4,94	590,906
50%-ный НЦ:НГЦ (87,5:12,5) лак	317,85	207,59	24801,16	3806,58	0,01	0,07	57784,589
	468,00	76,37	36517,04	5604,78	0,04	0,18	31300,554
	505,38	55,18	39433,33	6052,38	0,05	0,25	24421,865
	654,71	26,03	51085,82	7840,85	0,12	0,53	14924,788
	692,09	21,57	54002,11	8288,46	0,14	0,63	13073,580
	729,46	17,78	56918,40	8736,06	0,17	0,77	11358,425
	748,48	15,93	58401,91	8963,75	0,19	0,86	10441,826

типы измерительных систем, а для НЦ-НГЦ лаков 50%-ных концентраций – только измерительные системы К-1 и К-2 с коническими инденторами с углами при вершинах 15 и 30° соответственно, что объясняется возможностью их внедрения в высококонцентрированные пороховые лаки за счет оптимально подобранных углов при вершинах конусов при их больших площадях поперечных сечений и меньших массах по сравнению со сферическими инденторами.

Таким образом, средние экспериментальные значения безразмерных констант $K_{\text{сред}}$ для измерительных систем штативного пенетрометра составляют: С-1 – 9,07, С-2 – 4,91, С-3 – 3,23, К-1 – 18,74 и К-2 – 11,25 (таблица 6).

В результате обработки большого массива экспериментальных данных выявлено, что относительное расхождение между значениями $\tau_{\text{пред}}$, полученными двумя способами – на вискозиметре Гепплера ($\tau_{\text{пред геп}}$) с надавливающим шариком и на штативном пенетрометре ($\tau_{\text{пред пен}}$) для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 – составляет не более 8% (таблицы 7 и 8). Таким образом, предельные напряжения сдвига, полученные для модельных 25–50%-ных пороховых лаков различного состава, подтверждают

возможность объективной оценки их реологических свойств на штативном пенетрометре. Можно предположить, что такой подход будет справедлив и по отношению к другим составам и концентрациям пороховых лаков.

Это позволяет рекомендовать метод определения предельного напряжения сдвига на штативном пенетрометре взамен тактильного метода оценки пластичности порохового лака.

К преимуществам нового метода определения реологических свойств пороховых лаков на штативном пенетрометре по сравнению с существующим тактильным методом оценки можно отнести:

1. Отсутствие субъективности оценки реологических характеристик, связанной с человеческим фактором.
2. Компактность и мобильность прибора.
3. Прибор является механическим, что позволяет применять его в условиях пожароопасных производств.
4. Экспрессность и точность измерения глубины погружения стержня с индентором в пороховой лак за фиксированное время, равное 15 с. Контроль температуры осуществляется термометром во взрывозащищенном исполнении.

Таблица 5. Глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ (85:15) лаки и значения безразмерных констант для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетрометра.

Измери- тельная система	Масса измерительной системы, г	Усилие, <i>F</i> , Н	25%-ный НЦ-НГЦ лак				33%-ный НЦ-НГЦ лак				50%-ный НЦ-НГЦ лак			
			<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	$\tau_{\text{пред геп}}$, Па	<i>K</i> _α	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	$\tau_{\text{пред геп}}$, Па	<i>K</i> _α	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	$\tau_{\text{пред геп}}$, Па	<i>K</i> _α
С-1	26,2	0,257	63,5	63,5	600	9,41	32,0	32,5	2050	8,42	—	—	6100	—
			65,0				32,5				—			
			62,0				33,0				—			
С-2	27,4	0,269	48,0	48,5		5,25	24,5	24,5		4,58	—	—		—
			49,0				25,0				—			
			48,5				24,0				—			
С-3	29,7	0,291	39,5	39,5		3,21	21,5	21,5		3,25	—	—		—
			39,0				21,0				—			
			40,0				22,0				—			
К-1	24,8	0,243	85,0	85,3		17,96	47,0	47,0		18,61	27,0	27,2		18,50
			86,0				48,0				26,5			
			85,0				46,0				28,0			
К-2	25,1	0,246	68,5	68,5		11,43	36,0	36,0		10,79	20,5	21,2		11,10
			68,0				35,0				21,0			
			69,0				37,0				22,0			

Таблица 6. Глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ (87,5:12,5) лаки и значения безразмерных констант для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетрометра.

Измери- тельная система	Масса измери- тельной системы, г	Усилие, <i>F</i> , Н	25%-ный НЦ-НГЦ лак				33%-ный НЦ-НГЦ лак				50%-ный НЦ-НГЦ лак				<i>K</i> _{сред}	
			<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	<i>τ</i> _{пред геп} , Па	<i>K</i> _α	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	<i>τ</i> _{пред геп} , Па	<i>K</i> _α	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} , мм	<i>τ</i> _{пред геп} , Па	<i>K</i> _α		
С-1	26,2	0,257	60,0	58,3	730	9,66	31,0	32,0	2200	8,77	—	—	6800	—	9,07	
			59,0				33,0				—					
			56,0				32,0				—					
С-2	27,4	0,269	44,0	43,8		5,22	23,5	23,7		4,58	—	—		—	—	4,91
			44,5				24,0				—					
			43,0				23,5				—					
С-3	29,7	0,291	37,0	37,0		3,43	19,5	20,0		3,02	—	—		—	—	3,23
			38,0				20,5				—					
			36,0				20,0				—					
К-1	24,8	0,243	81,0	82,0		20,18	45,0	45,0		18,31	25,5	26,0		18,89	18,74	
			82,0				44,0				26,5					
			83,0				46,0				26,0					
К-2	25,1	0,246	64,5	63,8		12,08	35,0	34,8		10,84	20,0	20,2		11,23	11,25	
			63,0				34,5				21,0					
			64,0				35,0				19,5					

Таблица 7. Относительное расхождение между значениями предельного напряжения сдвига НЦ-НГЦ (85:15) лаков.

Измерительная система	25%-ный НЦ-НГЦ лак			33%-ный НЦ-НГЦ лак			50%-ный НЦ-НГЦ лак		
	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %
С-1	600	578	-3,8	2050	2206	7,1	6100	—	—
С-2		561	-7,0		2198	6,7		—	—
С-3		603	0,5		2035	-0,7		—	—
С-4		626	4,2		2064	0,7		6179	1,3
С-5		590	-1,7		2137	4,1		6181	1,3

Таблица 8. Относительное расхождение между значениями предельного напряжения сдвига НЦ-НГЦ (87,5:12,5) лаков.

Измерительная система	25%-ный НЦ-НГЦ лак			33%-ный НЦ-НГЦ лак			50%-ный НЦ-НГЦ лак		
	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %	$\tau_{пред\ геп}$, Па	$\tau_{пред\ пен}$, Па	Относительное расхождение между $\tau_{пред}$, %
С-1	730	685	-6,6	2200	2276	3,3	6800	—	—
С-2		687	-6,3		2355	6,6		—	—
С-3		687	-6,2		2352	6,5		—	—
С-4		678	-7,6		2282	3,6		6746	-0,8
С-5		680	-7,4		2282	3,6		6809	0,1

5. Максимальный выход фракции любой марки пороха достигается оптимизацией уровня реологических характеристик, оцениваемых по предельному напряжению сдвига.

6. Простота выполнения операций, которые может проводить сотрудник без большого опыта работы.

7. Универсальность прибора за счет широкого набора измерительных систем, пригодных для пороховых лаков различной концентрации.

Таким образом, предлагаемая методика определения предельного напряжения сдвига пороховых лаков показала эффективность использования для этих целей штативного пенетromетра. Данный прибор рекомендуется к применению в производстве СФП на стадии лакообразования при водно-дисперсионном способе формирования гранул. Дискретный отбор проб из реактора формирования без прерывания операции лакообразования позволит экспрессно оценивать завершение процесса образования однородных (однородных) лаков в условиях временных ограничений и переменных свойств исходного сырья (НЦ волокнистой формы, в виде гранул различного диаметра, устаревшие зерновые пироксилиновые или баллиститные пороха, наполнители различной дисперсности), а также оптимизировать реологические характеристики лаков непосредственно в процессе их приготовления корректировкой дозирочного модуля по растворителю для обеспечения максимального выхода целевой фракции продукта.

Выводы

Впервые экспериментальным методом установлены константы для измерительных систем с шарообразными и коническими инденторами С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетromетра, лежащие в пределах от 3,23 до 18,74 и позволяющие определять предельные напряжения сдвига пороховых лаков.

Получены предельные напряжения сдвига для модельных 25–50%-ных НЦ-НГЦ лаков на штативном пенетromетре и на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком, расхождение между которыми не превышает $\pm 8\%$, что соответствует требованиям документов по стандартизации.

Штативный пенетromетр рекомендован для оперативного контроля качества пороховых лаков в производстве СФП.

Литература

1. Бойченко П.О. Определение пределов пластичности и консолидации глинистых грунтов методом конуса. Л.: Изд. ЛГУ, 1964. 10 с.
2. Михайлов Ю.М. Гидро-, тепло-, массообменные процессы водно-дисперсионной технологии сферических порохов: Учебное пособие / Ю.М. Михайлов, А.А. Староверов, Т.А. Енейкина [и др.] – Казань: Мастер-Граф, 2014. 175 с.
3. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П. [и др.] / Кривые течения нитратцеллюлозных растворов на вискозиметре Гепплера // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 1. С. 80–90.
4. Никулина Т.Ф., Влодавец И.Н. Об измерении эффективной вязкости аномально-вязких жидкостей с помощью вискозиметров, основанных на скольжении или качении шарика вдоль стенки цилиндра. // Коллоидный журнал. 1971. Т.31. №3. С. 424–428.
5. Гуль В.Е., В.Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972. 320 с.
6. Савинок О.Н., Косой В.Д., Гарбуз В.Г. Выбор рациональных параметров измерения реологических характеристик цельномышечной ткани говядины методом пенетрации. // Наукові праці. 2014. Випуск 46. Т.1. С.160–163.
7. Денисенко В.В., Ляшенко П.А. Анализ методов определения пределов пластичности грунтов. // Научные труды КубГТУ. 2015. №10. С. 1–17.

Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле

Conformational model of the dipole moment operator of a crystallizing polymer macromolecule in an inhomogeneous temperature field

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

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

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

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

vvs5@yandex.ru

Ранее было показано, что поляризационные характеристики полимера (такие как поляризованность, поверхностная плотность связанных зарядов, напряженность внутреннего электрического поля термического происхождения) при фазовых переходах в неоднородном температурном поле определяются конформацией цепи [1]. Причем эти характеристики могут быть рассчитаны путем усреднения по всем возможным конформациям квадрата дипольного момента одной макромолекулы. В настоящей работе показывается, что дипольный момент макромолекулы в целом может быть выражен через дипольный момент первой мономерной единицы макромолекулы.

Ключевые слова: кристаллизующиеся полимеры, конформации молекулы, дипольный момент, фазовые переходы, неоднородное температурное поле

It was previously shown that the polarization characteristics of the polymer, such as the polarization, the surface density of the bound charges, the intensity of the internal electric field of thermal origin, during phase transitions in an inhomogeneous temperature field are determined by the chain conformation [1]. Moreover, these characteristics can be calculated by averaging over all possible conformations of the square of the dipole moment of one macromolecule. In this work, it is shown that the dipole moment of the whole macromolecule can be expressed in terms of the dipole moment of the first monomeric unit of the macromolecule.

Keywords: crystallizing polymers, molecular conformations, dipole moment, phase transitions, inhomogeneous temperature field

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-22-23

Для того, чтобы построить модель оператора дипольного момента макромолекулы, будем считать, что в системе K_1 макромолекула жестко связана со своей первой валентной связью (рис. 1). Если предположить, что каждая мономерная единица (МЕ) электронейтральна, дипольный момент одной макромолекулы (ММ) равен:

$$\vec{p} = \sum_i^{NM} q_i \vec{r}_i = \sum_{\mu}^M \sum_{n=(\mu-1)N+1}^{\mu N} q_n \vec{r}_n = \sum_{\mu=1}^M \vec{p}_{\mu}, \quad (1)$$

$$\vec{p}_{\mu} = \sum_{n=m+1}^{\mu N} q_n \vec{r}_{nm}, \quad (2)$$

$$\vec{r}_{nm} = \vec{r}_n - \vec{r}_m, \quad m = (\mu - 1)N. \quad (3)$$

В выражениях (1), (2) и (3) $\vec{r}_i$ – радиус-вектор i -го узла макромолекулы без привязки к мономерной единице, $\vec{r}_n$ – радиус-вектор n -го узла макромолекулы относительно произвольной точки O в системе K_1 , $\vec{r}_m$ – радиус-вектор узла, предшествующего первому узлу μ -ой мономерной единицы, μ – ее номер, N – число узлов каждой мономерной единицы, M – число мономерных единиц в макромолекуле.

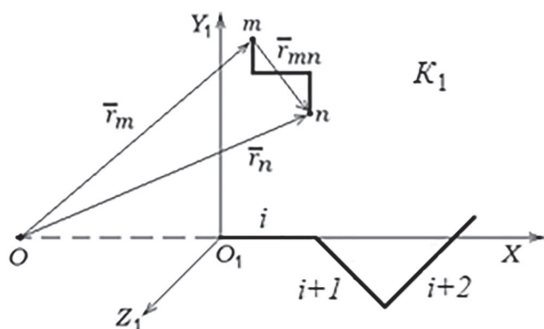


Рис. 1. Система координат K_1 .

В работах [2, 3] показано, что, согласно алгоритму Эйринга, декартовы координаты узлов цепи ММ в системе K_1 определяются с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0; & x_i &= x_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{11} l_{i-1} \\ y_1 &= 0; & y_i &= y_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{21} l_{i-1} \\ z_1 &= 0; & z_i &= z_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{31} l_{i-1}, \end{aligned} \quad (i \geq 2) \quad (4)$$

Или в векторной форме:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= 0; & \vec{r}_i &= \vec{r}_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1}) \vec{l}_{i-1}, & T_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\ T_i &= \begin{pmatrix} \cos \theta_{i-1} & \sin \theta_{i-1} & 0 \\ \sin \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & \sin \varphi_{i-1} \\ \sin \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \varphi_{i-1} \end{pmatrix}, \\ \vec{l}_i &= \begin{pmatrix} l_i \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \vec{r}_i &= \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

где l_i , θ_i , φ_i – длина, валентный угол, угол торсионного вращения i -той валентной связи соответственно.

С учетом выражения (4) для вектора $\vec{r}_{nm}$ получаем соотношение:

$$\vec{r}_{nm} = \prod_{i=1}^m T_i \sum_{j=1}^{n-i-1} \left(\prod_{k=1}^j T_{m+k} \right) \vec{l}_{m+j}. \quad (6)$$

При суммировании и вычислении произведений должно выполняться следующее правило: при равенстве нулю верхнего индекса соответствующая сумма или произведение равно единице. Анализ выражения (6) показывает, что вектор $\vec{r}_{nm}$ не зависит от длин связей, предшествующих узлу с номером m . Квадрат дипольного момента макромолекулы равен [4, 5]:

$$P^2 = (\vec{p}, \vec{p}) = \sum_{\mu=1}^M P_{\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\vec{p}_{\mu}, \vec{p}_{\mu'}). \quad (7)$$

Значок «Т» обозначает транспонирование.

Квадрат дипольного момента макромолекулы зависит от ориентации различных мономерных единиц. Для установления этой зависимости воспользуемся свойством унитарности преобразования (5):

$$T_i^T T_i = I, \quad (\prod_{i=1}^m T_i)^T (\prod_{i=1}^m T_i) = I. \quad (8)$$

В выражении (8) I – единичная матрица:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для любой пары мономерных единиц μ и μ' справедливы следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \vec{l}_m &= \vec{l}_{m'}, \vec{l}_{m+1} = \vec{l}_{m'+1}, \dots, m = (\mu - 1)N \\ T_{m+1} &= T_{m'+1}, T_{m+2} = T_{m'+2}, \dots, m' = (\mu' - 1)N \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Выражения (9) являются следствием тождественности мономерных единиц. Используя (9), получим:

$$(\vec{P}_\mu, \vec{P}_{\mu'}) = (\vec{P}_\mu, (\prod_{i=m+1}^{m'} T_i) \vec{P}_\mu). \quad (10)$$

Из соотношения (10) следует, что произведение $(\vec{P}_\mu, \vec{P}_{\mu'})$ зависит от момента μ -ой мономерной единицы и произведения матриц $\prod_{i=1}^{m'} T_i$.

Это произведение является оператором, который позволяет выразить момент μ' -той мономерной единицы через момент μ -той мономерной единицы:

$$\vec{P}_{\mu'} = \widehat{T}_\mu \widehat{T}_{\mu+1} \widehat{T}_{\mu+2} \dots \widehat{T}_{\mu'} \vec{P}_\mu, \quad (11)$$

где

$$\widehat{T}_\mu = \prod_{i=m+1}^{m+N} T_i. \quad (12)$$

Таким образом, $\widehat{T}_\mu$ есть линейный оператор [6], связывающий дипольный момент $(\mu+1)$ мономерной единицы с дипольным моментом предшествующей мономерной единицы, причем из (8) вытекает условие унитарности для этого оператора:

$$\widehat{T}_\mu^T \widehat{T}_\mu = I. \quad (13)$$

Соотношения (11)–(13) позволяют выразить все $\vec{P}_\mu$ и дипольный момент макромолекулы в целом через момент первой мономерной единицы:

$$P^2 = M(\vec{P}_1, \vec{P}_1) + 2(\vec{P}_1, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\prod_{i=\mu}^{\mu'-1} T_i) \vec{P}_1). \quad (14)$$

Это выражение существенно упрощает процедуру усреднения дипольного момента макромолекулы по конфигурационным состояниям.

В заключение отметим, что основные идеи в данной работе заложены Клейнерманом Феликсом Израилевичем.

Литература

1. Матвеев, Н.Н. Оценка интеграла состояния макромолекулы полимера в неоднородном температурном поле [Текст] / Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова // Воронежский научно-технический вестник. – 2019. – №4(30). – С. 21–24.
2. Дашевский, В.Г. Конформационный анализ органических молекул [Текст] / В.Г. Дашевский. – М.: Химия. 1982. – 272 с.
3. Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты [Текст] / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин, 1980. – 88 с.
4. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1 (серия: Теоретическая физика, том 5) [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М., 1976. – 584 с.
5. Кuo, С.У. [Текст] / С.У. Кuo // Macromolecules. – 2013. – № 46. – Р. 5985–5997.
6. Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц [Текст] / Ф.Р. Гантмахер. – М., 1967. – 576 с.

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования полимеров

Confocal Raman microscopy applications in the polymer industry

ФОРРЕСТ ДЖ. ВИСНЕР
FORREST J. WEESNER

Thermo Fisher Scientific, Мэдисон, США
Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA
marketing@intertech-corp.ru

Современная спектроскопия комбинационного рассеяния – мощный метод неразрушающего исследования полимеров в любой форме: гранулы, порошки и готовые изделия. Высокое пространственное разрешение спектрометров, снабженных конфокальным микроскопом, делает возможным точное определение размеров включений в полимер и других дефектов, а также толщин слоев многослойных композиций без трудоемкой пробоподготовки. Быстрый поиск по библиотекам спектров облегчает идентификацию отдельных компонентов композиции.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, КР, Раман, анализ дефектов, включений, многослойных композиций

Raman spectroscopy, in general, is well suited for polymer studies. The sample may be in any form, including beads, films, or molded parts, and analyzed nondestructively with little or no preparation. Raman is sensitive to polymer microstructure along the backbone, crystallinity and conformation. Reliable quantitative methods are available to measure parameters such as copolymer ratios. As the popularity of confocal Raman microscopy grows, many other applications related to defect analysis, product characterization, and studies of competitive products will emerge.

Keywords: Raman spectroscopy, Raman, analysis of defects, inclusions, multilayer compositions

Эффект комбинационного рассеяния (КР) был обнаружен независимо двумя группами исследователей в Советском Союзе и Индии в 1928 году [1, 2]. Сущность этого эффекта заключается в неупругом рассеянии оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающемся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Начиная с первых лет эффект КР или, как его называют в зарубежной литературе, Рамановский эффект, использовали для исследования структуры молекул. Несмотря на то, что регистрируемое при этом излучение имеет чрезвычайно низкую интенсивность и требует довольно сложного оборудования для регистрации, число работ, посвященных этим исследованиям, было весьма велико. Способ фоторегистрации получаемых спектров в видимой области и быстрый прогресс в разработке чувствительных фотоматериалов позволял накапливать все больше данных по спектрам КР, в то время как инфракрасная (ИК) спектроскопия, применяемая сейчас повсеместно, существенно отставала от спектроскопии КР в силу трудностей с регистрацией сигнала. Вместе с тем эксперимент по регистрации КР оставался технически очень сложным, и по мере развития ИК методов спектроскопия КР постепенно потеряла свою значимость как метод рутинного исследования молекулярных структур.

Однако прогресс в конструкции спектральных приборов и, в первую очередь, в изготовлении чувствительных, малошумящих матричных детекторов и компактных возбуждающих лазеров высокой яркости позволил перевести эксперименты в области КР-спектроскопии на новый уровень, постепенно внедрив их в практику аналитических измерений в самых разнообразных отраслях, включая академические исследования, криминалистическую экспертизу, исследование драгоценных и поделочных камней и т.д. Одним из важнейших современных применений спектроскопии КР является исследование полимеров.

*Современные спектрометры КР серии DXR3,
Thermo Fisher Scientific*

Сердцем новейших спектрометров КР является так называемый спектрограф [3] – блок, объединяющий фокусирующие и коллимирующие элементы, дифракционную решетку и матричный CCD-детектор (схема спектрографа Triplet компании Thermo Scientific приведена на рис.1).

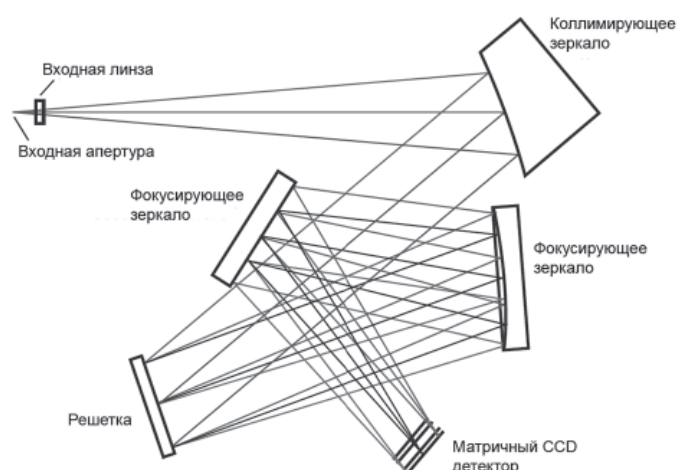


Рис. 1 Схема спектрографа Triplet спектрометров семейства DXR3 (Thermo Scientific).

Модульное построение прибора позволяет создать унифицированную серию спектрометров различного назначения: например, на базе Triplet фирмой Thermo Scientific выпущены унифицированные спектрометры DXR SmartRaman (для крупных проб: таблеток, бутылок, ампул, пробирок и т.п.) и DXR Raman Microscope (для микрообъектов), причем обе модели могут работать с лазерами с разными длинами волн, а также с волоконно-оптическим зондом для массивных неделимых или удаленных проб.

Лазеры высокой яркости позволяют при небольшой мощности получить высокую плотность энергии на исследуемом образце, что увеличивает интенсивность сигнала КР на порядок по сравнению со случаем, когда используется «обычный» лазер. В то же время использование таких лазеров, имеющих очень маленький диаметр луча, может быть источником погрешностей при исследовании гетерогенных проб, например, таблеток лекарственных средств. Специально для устранения этой проблемы и усреднения получаемого спектра при анализе подобных объектов фирмой Thermo Scientific предложена и реализована в приборе DXR3 SmartRaman система VDPS (Variable Dynamic Point Sampling) – подвижной точки исследования [4]. При включении такой системы луч возбуждающего лазера описывает на поверхности объекта сложную кривую размахом до 5 мм, что приводит к эффективному усреднению (рис. 2).

Одна из главных особенностей современных дисперсионных спектрометров КР – возможность совместной работы с конфокальным

оптическим микроскопом для освещения исследуемого объекта и сбора рассеянного излучения (рис. 3). При этом, в зависимости от используемого лазера, удается получить световое пятно размером от 0,5 до 3 мкм, что позволяет регистрировать спектры микрообъектов как на поверхности пробы, так и в глубине образцов, прозрачных для соответствующего возбуждающего лазера.

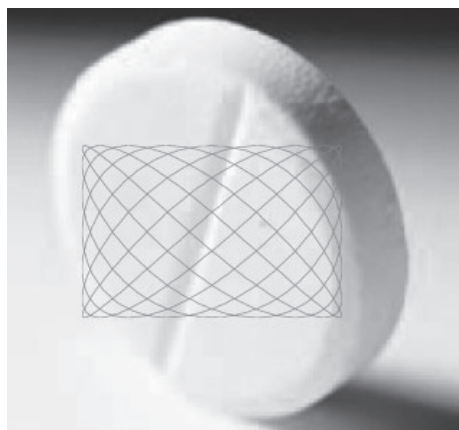


Рис. 2. Траектория движения лазерного луча по поверхности пробы при включении VDPS.

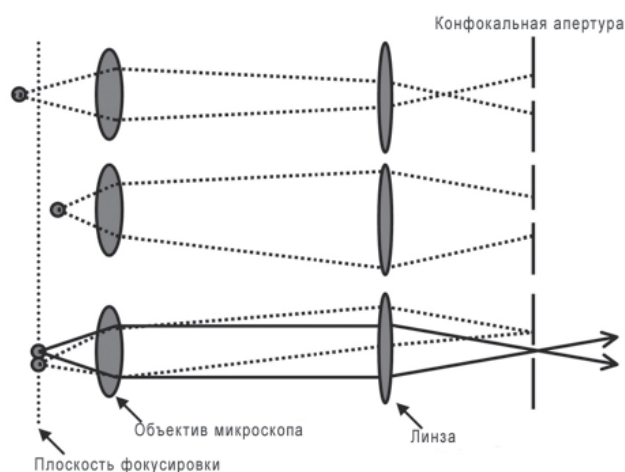


Рис. 3. Принцип действия конфокального микроскопа. Пунктиром показаны лучи, отсекаемые апертурой.

Исследование поверхностных загрязнений

Изучение загрязнений, находящихся на поверхности полимера, зачастую позволяет выяснить источник брака при дальнейшей переработке полимера или отказов при эксплуатации готового изделия. В качестве примера на рис. 4 приведена микрофотография кристаллов, находящихся на поверхности полимерной пленки [5] (получено на КР микроскопе фирмы Thermo Scientific).

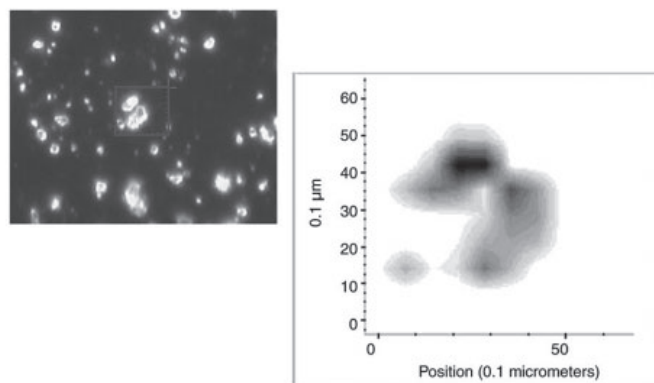


Рис. 4. Микрофотография и спектральная карта загрязнения (получено в программе Atlas).

Для участка поверхности, выделенного на фотографии прямоугольником, была построена спектральная карта по полосе КР 1088 см^{-1} , показанная на рисунке рядом с фотографией и показывающая, как распределены по поверхности вещества, имеющие в спектре эту полосу. Оба изображения обладают несомненным сходством фор-

мы, что обеспечивается высоким пространственным разрешением микроскопа и прецизионным перемещением столика. Спектры поверхности пленки и кристалла приведены на рис. 5. Автоматический поиск по спектральной библиотеке показывает, что загрязнение на пленке является карбонатом кальция.

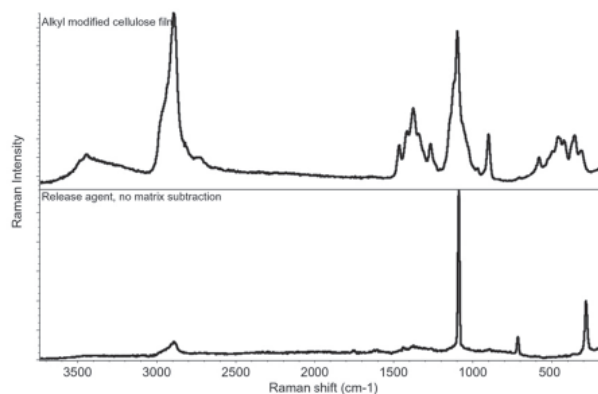


Рис. 5. Спектры КР полимерной пленки и загрязнения.

Исследование многослойных полимерных пленок

Одно из важнейших направлений исследования полимерных пленок – анализ многослойных систем с построением «карты» пробы по глубине при помощи конфокального микроскопа. Такой анализ позволяет не только определить химический состав каждого слоя, но и оценить его толщину с достаточно высокой точностью (порядка 1 мкм).

На рис. 6 показана спектральная «карта», полученная при исследовании химически модифицированной целлюлозной пленки на глубину до 20 мкм [5].

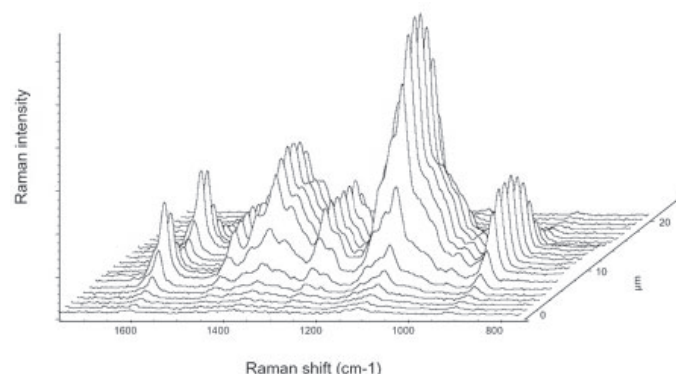


Рис. 6. Набор спектров, полученных на разной глубине для химически модифицированной целлюлозной пленки (лазер 633 нм, программа Atlas).

Очевидные изменения спектра на частоте 1605 см^{-1} позволяют построить профиль распределения по этой полосе (рис. 6). По этому профилю можно определить как общую толщину пленки (около 12 мкм), так и толщины модифицированного слоя на обеих ее поверхностях (около 1,8 мкм).

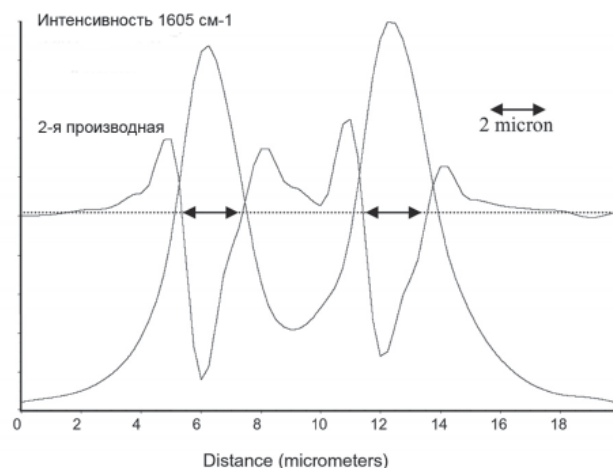


Рис. 7. Профиль пленки по полосе 1605 см^{-1} и вторая производная профиля.

Необходимо отметить, что метод конфокального анализа требует значительно меньших трудозатрат по сравнению с классической подготовкой пробы, заключающейся в фиксации многослойной композиции эпоксидной смолой и изготовлении микротомных срезов (такая пробоподготовка используется для анализа полимерных объектов на ИК микроскопе).

При исследовании многослойных полимерных композиций возможно определение не только толщины, но и состава каждого слоя. В таблице 1 приведено сравнение экспериментально полученных результатов с данными, заявленными производителем для шестислойной пленки [6].

Таблица 1. Сравнение экспериментально полученных результатов с данными, заявленными производителем для шестислойной пленки [6].

Слой	Экспериментальные данные		Заявлено производителем	
	Толщина, мкм	Состав	Толщина, мкм	Состав
1	40	Полиэтилен	40,9	Линейный полиэтилен низкой плотности
2	3	Сополимер этилен/винилацетат	2,03	Полиэтилен 1
3	7	Поливиниловый спирт	6,86	Этилвиниловый спирт с 48% этилена
4	20	Найлон	20,1	Найлон 6 с примесью нейлона 6,6
5	3	Полиэтилен	2,29	Сополимер этилена и альфа-олефина
6	5	Полиэфир	3,56	Полиэфир

Исследование включений

Технология конфокального исследования не требует, чтобы исследуемое включение имело строго очерченные границы. Например, можно исследовать гелевые включения в толще полиэтилена [5]. На рис. 8 показано изменение спектра полиэтилена по мере перефокусировки микроскопа на глубину до 45 мкм.

Изменение соотношения полос КР 2850 и 2885 см^{-1} позволяет определить наличие гелевого «пузыря» и его примерные размеры, несмотря на то, что спектры включения и самой пленки весьма схожи.

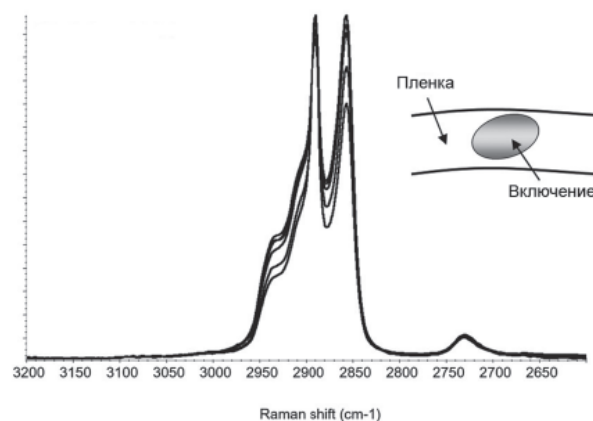


Рис. 8. Спектры КР, полученные на разной глубине полиэтиленовой пленки с гелевым включением.

Выводы

Современная спектроскопия комбинационного рассеяния – мощный метод неразрушающего исследования полимеров в любой форме: гранулы, порошки, многослойные пленки и готовые изделия. Высокое пространственное разрешение спектрометров, снабженных конфокальным микроскопом, делает возможным точное определение размеров включений в полимер и других дефектов, а также толщин слоев многослойных композиций без трудоемкой пробоподготовки. Быстрый поиск по библиотекам спектров облегчает идентификацию отдельных компонентов композиции.

Литература

1. Landsberg G., Mandelstam L. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzertreuung // Naturwissenschaften. 1928. B. 16. S. 557.
2. Raman C.V., Krishnan K.S. Ind. J. Phys. 1928. V. 2. P. 387
3. The Triplet Spectrograph – Spectrograph Design for the DXR Microscope and SmartRaman Spectrometers Francis Deck, Pat Henson // Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA Technical Note: 51554
4. The Use of Variable Dynamic Point Sampling to Analyze Non-Homogeneous Samples Using Raman Spectroscopy / Steve Lowry, Pat Henson // Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA Application Note: 51559
5. Forrest J. Weesner, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Confocal Raman Microscopy Applications in the Polymer Industry. Forrest J. Weesner, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Application Note 50832
6. Paulette Guillory, Tim Deschaines, Pat Henson, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Confocal Raman Microscopy Analysis of Multilayer Polymer Films. Application Note 51718

Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 1.

Calculation of polymer properties by chemical structure and composition. Part 1.

Г.А. ЛУЩЕЙКИН, С.А. ТЮРИНА
G.A. LUSHCHEYKIN, S.A. TYURINA

РТУ МИРЭА, Москва
MIREA – Russian Technological University, Moscow
mgupi.tyurina@mail.ru

В статье приводятся методы расчета и оценки физико-механических характеристик полимеров по химическому строению и составу во всем возможном диапазоне температур и частот их применения на основе модельных представлений.

Ключевые слова: полимеры, моделирование свойств полимеров, расчет физико-химических параметров полимеров

The article presents methods for calculating and assessing the physical and mechanical characteristics of polymers by their chemical structure and composition in the entire possible range of temperatures and frequencies of their use based on model concepts.

Keywords: polymers, modeling of polymer properties, calculation of physicochemical parameters of polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-27-31

Введение

Ранее была показана возможность расчета отдельных характеристик полимеров по химическому строению [1, 2]. Однако для понимания изменений свойств полимеров в диапазоне температур и частот, являющихся важными для разработки оптимальных режимов переработки и эксплуатации пластмасс и изделий из них, необходимо располагать характеристиками во всех возможных условиях их эксплуатации, поэтому возможность получения характеристик полимеров во всем возможном диапазоне температур и частот их применения является важной и актуальной задачей.

В данной работе подытожены методы расчетов характеристик полимеров как при комнатных условиях, так и в широком диапазоне температур и частот [3]. Расчеты физико-механических параметров полимеров проведены на основе модельных представлений, приведенных в монографии [1] и в других работах автора, опубликованных в 1990–2017 годах преимущественно в журнале «Пластические массы» [4–9].

Целью работы является описание методов расчета характеристик полимеров – плотности, механических, электрических и теплофизических параметров в диапазоне температур; оценка прочностных механических и электрических характеристик. Расчеты и оценки проведены по химическому строению и составу полимеров на основе модельных представлений.

Методология расчета основных характеристик полимеров

Расчет плотности полимеров

Теоретический расчет плотности полимеров основан на предположении об аддитивности вклада молярных объемов отдельных функциональных групп полимеров V_i по формуле (1):

$$\rho_a = M/V = \sum M_i / \sum V_i, \quad (1)$$

где молекулярная масса мономерного звена $M = \sum M_i$, M_i – атомная масса отдельных атомов, V – мольный объем мономерного звена. Значения M_i и V_i приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Атомные массы элементов.

Атом	Атомная масса M_i
C	12
H	1
Cl	35,5
N	14
O	16
F	17

Таблица 2. Вклады отдельных фрагментов в молярный объем мономерного звена.

Химические формулы молекулярных фрагментов	Молярный объем (аморфный полимер), V_i , см ³ /г
–CH ₂ –	15,85
–C(CH ₃) ₂ –	52,4
–C ₆ H ₁₀ –	87,8
–CH(C ₅ H ₉)–	80,3
–C ₆ H ₄ –	65,5
–O–	10
–COO–	23
–CH(CHO)–	25,5
–CH(CH ₃)–	33,35
–CH=CH–	25
–CH(C ₆ H ₁₁)–	100,15
–CH(CH=CH ₂)–	43,5
–CH(C ₆ H ₅)–	82,15
–CO–	13,4
–CH(OH)–	19,15
–CH(COOH)–	26,5
–S–	17,8
–CHF–	20,35
–CHCl–	29,35
–C ₆ H ₃ (CH ₃)–	104,1
–O–CO–O–	31,4
–COO–акрил	18,25
–CH(NH ₂)–	28,95
–CH(CHO)–	9,45
–CONH–	24,9

Плотность частично кристаллического полимера ρ_k приближенно рассчитывают по формуле (2):

$$\rho_k = \rho_a(1 + 0,13X_c), \quad (2)$$

где X_c – объемное содержание кристаллической фазы, ρ_a – плотность аморфного полимера.

Плотность полимерных материалов, содержащих наполнители либо другие компоненты, рассчитывают по аддитивной формуле (3):

$$\rho_{\text{мат}} = \sum(\rho_i v_i) \quad (3)$$

Объем, занимаемый отдельной компонентой v_i , зачастую неизвестен, но известно массовое содержание компоненты m_i . Тогда

$$v_i = m_i \rho_n / [\rho_i - m_i(\rho_i - \rho_n)], \quad (4)$$

где ρ_n , ρ_i – плотность полимерной матрицы и наполнителя (компоненты) соответственно.

В композиционных материалах, особенно высоконаполненных, часть объема зачастую остается незаполненной, то есть материал частично пористый. Если экспериментальная плотность материала ρ_3 известна и она меньше теоретически рассчитанной ρ_T , то содержание пор можно рассчитать из формулы (5):

$$\rho_3 = \rho_T(1 - v_{\text{пор}}) + \rho_{\text{пор}}v_{\text{пор}} \quad (5)$$

Поры содержат воздух или газы, выделяемые в процессе формирования или отверждения полимера, плотность газов можно считать близкой к нулю, тогда объем, занимаемый порами, равен

$$v_{\text{пор}} = 1 - (\rho_3/\rho_T) \quad (6)$$

Расчет механических свойств полимеров

Упругие свойства материалов характеризуются модулями упругости, в первую очередь, продольным упругим модулем Юнга (E_p) – величиной, входящей в закон Гука

$$\sigma_p = E_p \delta, \quad (7)$$

где относительная деформация

$$\delta = \Delta L/L_0, \quad (8)$$

где L_0 – начальная длина и ΔL – изменение длины в процессе деформации.

Модуль сдвига G равен сдвиговому напряжению, деленному на величину сдвига, отнесенную к единице площади A :

$$G = (F/A)/(S/D), \quad (9)$$

где F – сила, A – площадь сдвиговой плоскости, S – сдвиг, m ; D – расстояние между сдвигающимися друг относительно друга плоскостями. Модули связаны между собой через ν – коэффициент Пуассона, который равен изменению ширины на единицу ширины (при деформации), деленному на изменение длины на единицу длины и равен, в свою очередь, поперечному сжатию, деленному на продольную деформацию. Модуль Юнга связан с модулем сдвига

$$E_p = 2G(1 + \nu), \quad (10)$$

$$G = (3/2)K(1 - 2\nu)/(1 + \nu), \quad (11)$$

где K – объемный модуль упругости или модуль всестороннего сжатия или гидростатический модуль.

Податливость J – величина, обратная модулю. Коэффициенты Пуассона для кристаллических неорганических тел (например, кварц) $\nu = 0,15$.

Твердая аморфная пластмасса при температуре стеклования T_c выше комнатной температуры T_k ($T_k < T_c$) имеет $\nu = 0,33$.

Твердая кристаллическая пластмасса при температуре стеклования ниже комнатной температуры ($T_c < T_k < T_{пл}$) имеет $\nu = 0,4$.

Резина имеет коэффициент Пуассона $\nu = 0,49-0,50$.

Для расчета модуля упругости воспользуемся законом аддитивности вклада отдельных атомов или фрагментов (групп) в функцию Рао U , которая связана со скоростью звука в веществе w и объемным модулем упругости K :

$$w = (U/V)^3, \text{ где } V - \text{мольный объем } (V = M/\rho); K = w^2 \rho$$

или (расчетная формула при использовании U из таблицы 3):

$$K = \rho(U/1000)^6/1000 \text{ Па} \quad (12)$$

Продольный модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) рассчитывается по формуле:

$$E_p = 3K(1 - 2\nu) \quad (13)$$

Модуль сдвига G можно рассчитать по (10) или по модулю упругости E_p по формуле

$$G = E_p/[2(1 + \nu)] \quad (14)$$

В таблице 3 приведены значения вкладов ΔU_i отдельных химических групп (фрагментов) в функцию Рао U ($U = \sum \Delta U_i$).

Рассчитанные значения модуля упругости E_p относятся к полимеру, находящемуся в стеклообразном состоянии – при температуре ниже температуры стеклования.

По способам, приведенным выше, удастся рассчитать модули упругости полимеров при комнатной температуре T_k (20–23°C).

Таблица 3. Групповые вклады ΔU_i в функцию Рао U .

Молекулярный фрагмент (химическая формула)	Групповые вклады в функцию Рао ΔU
–CH ₃	1361
>CH–	460
–CH ₂ –	895
=CH ₂	1234
>C<	40
=CH–	745
=C<	255
–C ₆ H ₅ (фенил)	4045
–C ₆ H ₄ – пара-фенил	3556
–C ₆ H ₄ – мета-фенил	3500
–C ₆ H ₄ – орто-фенил	3450
циклогексан	4874
–F	570
–Br	1180
–J	1400
–Cl	1060
–O–	348
–COO–	1220
–O–COO–	1568
>C=O	872
–C=N	1308
–CO–NH–	1367
–S–	550
–NH ₂	967
–N<	65
–NH–	638

Расчет теплофизических свойств полимеров

Температура стеклования полимера в градусах Кельвина рассчитывается по формуле $T_c = Y_c/Z$, где Z – число атомов между концами мономерного звена, $Y_c = \sum Y_i$.

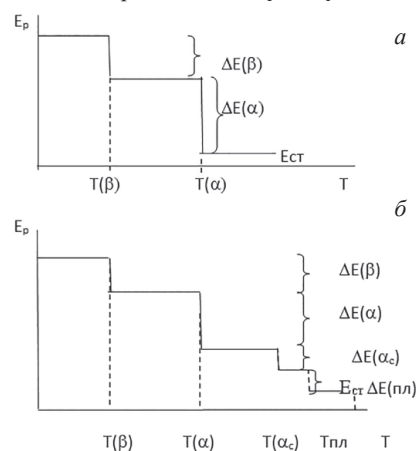


Рис. 1. Схемы температурных зависимостей модуля упругости E_p : а) аморфного и б) кристаллического полимеров.

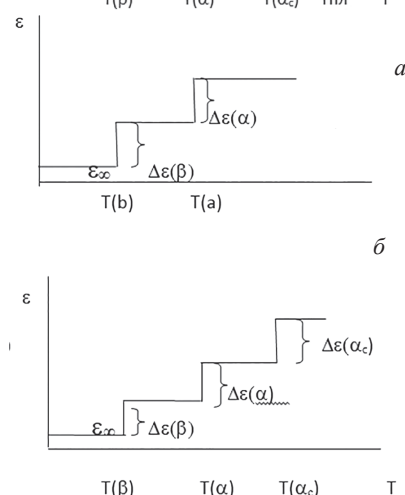


Рис. 2. Схемы температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ : а) аморфного и б) кристаллического полимеров.

Вид температурно-частотных зависимостей модуля упругости представлен на рис. 1. Зависимость определяется временами ре-

лаксаций, их зависимость от температуры и интенсивностью релаксаций – инкрементами модуля упругости при повышении частоты (понижении температуры) в области стеклования $T_c \Delta E_p(\alpha)$, размораживания локальной подвижности $T(\beta) \Delta E_p(\beta)$ и в области размораживания подвижности в областях аморфной фазы, сорбированной на поверхности кристаллитов $\Delta E_p(\alpha_c)$ при температуре предплавления $T(\alpha_c)$.

Таблица 4. Вклады функциональных групп Y_i в температуру стеклования.

Функциональная группа Y_i	Y_i
–CH ₂ – полиамиды, –уретаны, карбамиды	270
–CH ₂ – другие полимеры	170
–CH ₂ – полиэтилен	206
–C(CH ₃) ₂ –	226
–C(CH ₃)(C ₆ H ₅)–	576
–C ₆ H ₄ – пара ПУ, ПО, PS	1500
–C ₆ H ₄ – силоксаны	1300
C ₆ H ₄ – пара ПК, ПЭТФ, ПСФ	1920
–C ₆ H ₄ – мета	1500
–CH=CH– цис	340
–CH=C(CH ₃)–	480
–CF ₂ –	300
–CFCl–	350
>C=O	365
–OCOO–	780
–S–	280
–O–SO ₂ –	450
–NH–CO–O–	1200
>Si(CO ₂) ₂ –	20
–CH(CH ₃)–	336
–CH(C ₆ H ₅)–	576
–C ₆ H ₄ – пара ПА	
–C ₆ H ₄ – силоксаны	1300
–CHF–	330
–CH=CH– транс	700
–CHCl–	538
–CCl ₂ –	330
–O–	280
–COO–	640
–CO–O–CO–	555
>SO ₂	1200
–NH–CO–	1000
–NH–CO–NH–	1450
–(CH ₃)C(COOCH ₃)–	586
–CH(CN)–	487

Рассчитаем температуры переходов. Сначала находим температуру максимума α -перехода при 100 Гц. Для этого находим смещение температуры α -максимума при повышении частоты до 100 Гц

$$T(\alpha, 100) = T_c + 6,7, \quad (15)$$

затем находим $T(\beta, 100)$:

$$T(\beta, 100) = (2/3)T(\alpha, 100) \quad (16)$$

Рассчитываем энергию активации E_a для β -релаксации:

$$E_a = 8,314 \ln(f_0/f) T(\beta, 100), \quad (17)$$

где $\ln(f_0/f) = \ln(2,6 \cdot 10^{11}/100)$.

Температура плавления $T_{пл} = (3/2)T(\alpha)$, но для ПЭ и ПТФЭ $T_{пл} = 2T(\alpha)$.

Зачастую для кристаллизующихся полимеров наблюдается переход, температура которого $T(\alpha_c) = T_{пл}/1,2$ или $T(\alpha_c) = (0,8-0,85)T_{пл}$. Параметры интенсивности релаксаций ΔE также связаны между собой: рассчитываемое значения ΔE_p – инкремент E_p в области α -релаксации для аморфных полимеров $\Delta E_p(\text{ам})$, если полимер кристаллический, то $\Delta E_p(\alpha) = (1 - X)\Delta E_p(\text{ам})$.

Если локальная подвижность происходит и в кристаллической, и в аморфной фазе, то $\Delta E_p(\beta) = \Delta E_p(\alpha)/n$, где n – число мономерных звеньев, входящих в сегмент (отрезок макромолекулярной

цепи, подвижность которого размораживается при T_c , зачастую $n = 3$), если локальной подвижности в кристаллической фазе нет, то $\Delta E_p(\beta) = (1 - X)\Delta E_p(\alpha)/n$.

В области «предплавления» частично размораживается подвижность диполей, входящая в кристаллическую фазу, ориентировочно она составляет половину интенсивности релаксации диполей, входящих в кристаллическую фазу $\Delta E_p(\alpha_c) = (1/2)X\Delta E_{пл}$. Плавление дает возможность подвижности всех релаксаторов в кристаллической фазе и модуль упругости падает до $E_{ст}$.

Расчет электрических свойств полимеров

Для расчета диэлектрической проницаемости необходимо рассчитать мольную поляризацию P по вкладам в нее отдельных функциональных групп P_i : $P = \Sigma(P_i)$.

Таблица 5. Групповые вклады P_i в мольную поляризацию P_m .

Молекулярный фрагмент	P_i
–CH ₃	17,66
–CH ₂ –	20,64
>CH–	23,5
>C<	26,4
–C ₆ H ₅	123,5
–C ₆ H ₄ –	128,6
–O–	30
>C=O	65
–OH фенол	100
–COO–	95
–CONH–	125
–O–COO–	125
–F	20
–Cl	60
–CN	50
–CF ₂ –	70
–CCl ₂ –	145
–S–	60
–OH	30
–CHCl–	90

Расчет проводят по формуле (19)

$$\varepsilon = (\Sigma P_i/M)^2 \quad (18)$$

Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости определяются временами релаксаций, их зависимость от температуры и интенсивностью релаксаций – инкрементами диэлектрической проницаемости при снижении частоты (повышении температуры) в области стеклования $T_c \Delta \varepsilon(\alpha)$, размораживания локальной подвижности $T(\beta) \Delta \varepsilon(\beta)$ и в области размораживания подвижности в областях аморфной фазы, сорбированной на поверхности кристаллитов $\Delta \varepsilon(\alpha_c)$ при температуре «предплавления» $T(\alpha_c)$.

Температуры переходов связаны между собой $T(\beta) = (2/3)T_c$; $T(\alpha_c) = (0,8-0,85)T_{пл}$.

Параметры интенсивности релаксаций также связаны между собой: рассчитываемое значение $\Delta \varepsilon(\alpha)$ – инкремент ε в области α -релаксации, если полимер кристаллический, то $\Delta \varepsilon(\alpha) = (1 - X)\Delta \varepsilon(\alpha)$.

Если локальная подвижность происходит и в кристаллической, и в аморфной фазе, то $\Delta \varepsilon(\beta) = \Delta \varepsilon(\alpha)/n$, где n – число мономерных звеньев, входящих в сегмент (отрезок макромолекулярной цепи, подвижность которого размораживается при T_c), если локальной подвижности в кристаллической фазе нет, то $\Delta \varepsilon(\beta) = (1 - X)\Delta \varepsilon(\alpha)/n$.

В области «предплавления» размораживается подвижность диполей, входящая в аморфную фазу, сорбированную на кристаллических областях, ориентировочно она составляет половину интенсивности релаксации диполей, входящих в кристаллическую фазу $\Delta \varepsilon(\alpha_c) = (1/2)X \Delta \varepsilon_{пл}$. Плавление дает возможность подвижности всех диполей в кристаллической фазе, в расплаве диэлектрическая проницаемость увеличивается до статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ст}$ (или ε_s).

Расчет инкрементов диэлектрической проницаемости производится по формуле (19):

$$\Delta \varepsilon(\alpha) = (1 - X_c)(\rho N_A^2 \mu_D^2)/(3\varepsilon_0 RMT) \quad (19)$$

где значения дипольных μ_D берут из таблицы 6 дипольных моментов полярных групп, входящих в химический состав полимеров.

Таблица 6. Дипольные моменты функциональных групп.

№	Функциональная группа	Дипольный момент, m	№	Функциональная группа	Дипольный момент, m
1	–ОН (вода, спирты)	1,58	9	C–Br	2,04
2	–NH (аммиак)	1,66	10	C–Cl	2,05
3	>CH	0,4	11	C–J	1,8
4	–CH ₃	0,4	12	>C=O (кетоны)	2,7
5	>SH	0,67	13	NO ₂	3,95
6	C–O– (эфиры)	1,12	14	–CN (цианиды)	3,94
7	–CN (амины)	0,61	15	C–Cl (замещенные бензолы)	1,55
8	>C–F	1,83			

Примечание: 1D (Дебай) = $0,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Расчет температурных зависимостей механических и электрических характеристик

Для модели, состоящей из четырех «универсальных моделей упруго-вязкого тела», соединенных параллельно, описывающих релаксационные процессы β , α и плавление кристаллической фазы (рис. 3), получим

$$E' = E_s + \Delta E(\beta)\omega^2\tau(\beta)^2/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta E(\alpha)\omega^2\tau(\alpha)^2/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta E(\alpha_c)\omega^2\tau(\alpha_c)^2/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta E_{пл}\omega^2\tau_{пл}^2/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (20)$$

$$E'' = \Delta E(\beta)\omega\tau(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta E(\alpha)\omega\tau(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta E(\alpha_c)\omega\tau(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta E_{пл}\omega\tau_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (21)$$

Корректные зависимости, более близкие к экспериментальным, получаем, если учесть наличие распределения времен релаксации. Для α -релаксации соответствующий параметр распределения времен релаксации примем $\lambda(\alpha) \approx 0,6$ и для β -релаксации $\lambda(\beta) \approx 0,3$. Для α_c -релаксации полагаем $\Delta E(\alpha_c) \approx \Delta E_{пл}$. Тогда зависимости E' и E'' от температуры приобретают вид

$$E' = E_s + \Delta E(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \Delta E(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \Delta E(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}) + \Delta E_{пл} \quad (22)$$

$$E'' = \lambda(\beta)\Delta E(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{\lambda(\beta)}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \lambda(\alpha)\Delta E(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \lambda(\alpha_c)\Delta E(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{\lambda(\alpha_c)}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}) + \Delta E_{пл} \quad (23)$$

При низких температурах модуль упругости большой и близок к E_∞ – модулю упругости при бесконечно высокой частоте. При повышении температуры происходит размораживание локальной подвижности, что приводит к обычно небольшому снижению модуля упругости на $\Delta E(\beta)$.

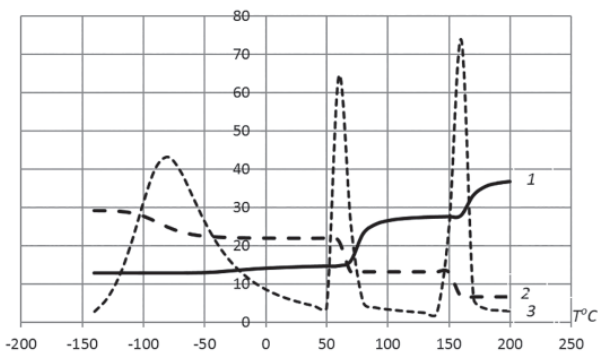


Рис. 3. Рассчитанные температурные зависимости параметров механических характеристик частично кристаллического полимера: 1 – ударная вязкость α_n , кДж/м²; 2 – $E_p \cdot 10$, ГПа; 3 – $tg\delta \cdot 1000$.

Значение $\Delta E(\beta) = \Delta E(\alpha)/n$, где n – число мономерных звеньев в сегментах, которые размораживаются при T_c . При температурах выше температуры β -перехода (T_1) модуль упругости равен для аморфных полимеров

$$E_p = E_\infty - \Delta E(\beta) \text{ или } E_p = E_s + \Delta E(\alpha) \quad (24)$$

Для частично кристаллических полимеров

$$E_p = E_\infty - \Delta E(\beta) \text{ или } E_p = E_s + \Delta E(\alpha) + \Delta E(\alpha_c) + \Delta E_{пл}, \quad (25)$$

где для расплава $E_s \approx 26000$ Па.

На рис. 3 приведены типичные температурные зависимости модуля упругости E_p , тангенса угла механических потерь $tg\delta_m$ при частоте 1 Гц и ударной вязкости α_n для частично кристаллического полимера (ПА-66).

Наблюдаются максимумы тангенса механических потерь в области размораживания локальной подвижности при температуре -80°C , стеклования – при температуре $+60^\circ\text{C}$ и размораживания подвижности сегментов на границах кристаллитов (α_c -релаксация) при температуре $+150^\circ\text{C}$.

Расчеты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и тангенса угла электрических потерь полимеров

Расчеты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и тангенса угла электрических потерь полимерных материалов проводят по следующим формулам:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta\epsilon(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta\epsilon(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta\epsilon_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2); \quad (26)$$

$$\epsilon'' = \Delta\epsilon(\beta)\omega\tau(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta\epsilon(\alpha)\omega\tau(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta\epsilon(\alpha_c)\omega\tau(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta\epsilon_{пл}\omega\tau_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (27)$$

$$tg\delta = \epsilon''/\epsilon'. \omega = 2\pi f. \epsilon_\infty > 1.$$

Зависимости, более близкие к экспериментальным, получаем, если учесть наличие распределение времен релаксации. Полагаем, что, как и для механических видов релаксации, для α -релаксации соответствующий параметр распределения времен релаксации $\lambda(\alpha) \approx 0,6$ и для β -релаксации $\lambda(\beta) \approx 0,3$. Для α_c -релаксации полагаем $\lambda(\alpha_c) \approx \lambda(\alpha)$. Тогда зависимости ϵ' и ϵ'' от температуры приобретают вид:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon(\beta)/[1 + (\omega\tau(\beta))^{2\lambda(\beta)}] + \Delta\epsilon(\alpha)/[1 + (\omega\tau(\alpha))^{2\lambda(\alpha)}] + \Delta\epsilon(\alpha_c)/[1 + (\omega\tau(\alpha_c))^{2\lambda(\alpha_c)}] + \Delta\epsilon_{пл} \quad (28)$$

$$\epsilon'' = \lambda(\beta)\Delta\epsilon(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{\lambda(\beta)}/[1 + (\omega\tau(\beta))^{2\lambda(\beta)}] + \lambda(\alpha)\Delta\epsilon(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/[1 + (\omega\tau(\alpha))^{2\lambda(\alpha)}] + \lambda(\alpha_c)\Delta\epsilon(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{\lambda(\alpha_c)}/[1 + (\omega\tau(\alpha_c))^{2\lambda(\alpha_c)}]; \quad tg\delta_m = \epsilon''/\epsilon'; \quad (29)$$

Таким образом, с натуральными значениями коэффициентов λ :

$$\epsilon' = \epsilon_b + \Delta\epsilon(\beta)/[1 + (\omega\tau(\beta))^{0,6}] + \Delta\epsilon(\alpha)/[1 + (\omega\tau(\alpha))^{1,2}] + \Delta\epsilon(\alpha_c)/[1 + (\omega\tau(\alpha_c))^{1,2}] + \Delta\epsilon_{пл} \quad (30)$$

$$\epsilon'' = 0,3\Delta\epsilon(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{0,3}/[1 + (\omega\tau(\beta))^{0,6}] + 0,6\Delta\epsilon(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{1,2}/[1 + (\omega\tau(\alpha))^{1,2}] + 0,6\Delta\epsilon(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{0,6}/[1 + (\omega\tau(\alpha_c))^{1,2}]; \quad (31)$$

Оценка прочностных характеристик полимеров

Механическая прочность (предел прочности) при квазистатическом растяжении равна

$$\sigma_p = E_p/b, \quad (32)$$

где $b = 75$ для полимеров и $b = 100$ для композиционных материалов.

Электрическая прочность на переменном токе $E_{пр}$ частотой 50 Гц при 20°C рассчитывается по корреляционной зависимости $E_{пр}$ от коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' (при частоте 50 Гц и температуре измерений ($15-25^\circ\text{C}$)):

$$E_{пр} = 13,08 - 5,7546 \lg(\epsilon'') \quad (33)$$

Ударную вязкость (по Шарпи на образцах с надрезом) рассчитывают по формуле

$$a_n = a_0 + \gamma \Sigma \Delta E, \quad (34)$$

где ΔE – инкременты модуля упругости в ГПа при температурах ниже температуры измерений (или при частотах выше эквивалентной частоты измерений ударной вязкости – 200 Гц); γ – коэффициент, имеющий физический смысл критической деформации до начала разрастания магистральной трещины при разрушении. Обычно $\gamma = 12$ мкм, но для полимеров, при испытаниях которых успевает развиваться вынужденная деформация, $\gamma = 50$ мкм (это ПК и ПЭ), а у хрупких полимеров, как ПС, $\gamma = 4$ мкм.

a_0 – ударная вязкость полимеров при очень низких температурах, приблизительно для полимеров $a_0 = 2$ кДж/м². Температурная зависимость a_n в области релаксационного перехода (например, α -релаксации) имеет вид:

$$a_n = a_0 + \gamma \Delta E \{1 - (2/\pi) \arctg[(\omega \tau)^\lambda]\}, \quad (35)$$

где λ – параметр распределения времен релаксации ($\lambda = 0,1-0,2$).

Расчет ударной вязкости при двухпорном ударном изгибе (по Шарпи) на образцах с надрезом. Расчет ударной вязкости по Шарпи a_n кДж/м² осуществляют по формуле

$$a_n = a_0 + \gamma \Sigma \Delta E_i \quad (36)$$

Для упруго-вязких полимеров, таких как ПЭ и ПК, $\gamma = 40$ мкм, для хрупких полимеров – как ПС – $\gamma = 4$, для остальных полимеров $\gamma = 12$ мкм.

$\gamma \Sigma \Delta E$, ГПа – сумма инкрементов модуля упругости при температурах ниже температуры испытаний. $a_0 = 2$ кДж/м² – ударная вязкость при крайне низких температурах. Температурная зависимость ударной вязкости:

$$a_n = a_0 + \gamma \Sigma \Delta E_i (1 - (2/\pi) \arctg[(\omega \tau)^\lambda]), \lambda = 0,1-0,2 \quad (37)$$

Моделирование механических параметров композиционных полимерных материалов (КПМ)

Необходимыми для расчетов модуля упругости КПМ исходными параметрами являются:

- объемное (V_n) или массовое (V_m) содержание наполнителя;
- модуль упругости полимера E_n ;
- модуль упругости наполнителя E_n .

Если V_n неизвестно, то оно рассчитывается по массовому содержанию наполнителя m , требуется также знать плотность полимера d_n и наполнителя d_n .

$$V_n = d_n m / (d_n - m(d_n - d_n)) \quad (38)$$

Согласно модельным представлениям, механические свойства моделируют присутствием двух параллельно соединенных упругих элементов (рис. 4), первый из которых содержит частицы наполнителя с сорбированными на частицах наполнителя полимером, второй элемент – несорбированный полимер.

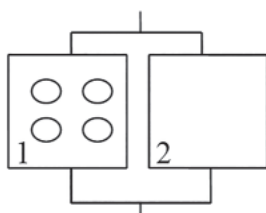


Рис. 4. Схема модели ПКМ. 1 – полимер с частицами наполнителя; 2 – полимер.

Модуль упругости первого элемента E_1 рассчитывают по формуле типа Релея–Бруггемана:

$$(E_n - E_1)/(E_n - E_{nc}) = (1 - V_{нап})(E_1/E_{nc})^{1/3} \quad (39)$$

где E_{nc} – модуль упругости сорбированного полимера, равный $E_{nc} = (\epsilon - 1)E_n$.

$V_{нап}$ – объемное содержание наполнителя в первом элементе. (ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера). Формула (39) справедлива, если модуль упругости наполнителя E_n значительно выше модуля упругости полимерной матрицы: $E_n \gg E_n$.

Для проведения расчетов необходимо найти объемное содержание наполнителя в первом упругом элементе v_{n1} , для этого следует определить поверхность частиц наполнителя в единице объема. Для расчетов нужно знать размер и форму частиц наполнителя.

Модуль упругости КПМ рассчитывают по формуле

$$E_{мат} = v_1 E_1 + v_n E_n, \quad (40)$$

где v_1 и v_n – объемное содержание первого элемента и несорбированного полимера в КПМ соответственно.

Заключение

Таким образом, в статье изложены основные подходы к моделированию физико-механических, электрических, теплофизических характеристик полимерных материалов и ПКМ, исходя из химического состава, в широком диапазоне температур и частот.

Литература

1. Лучейкин Г.А. Моделирование и оптимизация полимерных материалов. М. «КолосС». 2009, 190 с.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 416 с.
3. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств конструкционных пластмасс на основе композиций полимеров с волокнистыми и другими наполнителями. Измерительная техника. 2005, Т.35, с. 63–66.
4. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих свойств стеклонанополненных полимеров. – Пластические массы, 2001, №5, с. 17–19.
5. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств наполненных полимеров и композитов. – Пластические массы. 2003, №5, с. 36–39.
6. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование механических свойств. – Пластические массы. 2006, №2, с. 44–49.
7. Лучейкин Г.А. Моделирование механических свойств полимерных композиционных материалов, наполненных мелом, минеральной ватой, алюминием, стеклотканью и стеклянными чешуйками. Пластические массы. 2006, №4, с. 35–37.
8. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств. – Пластические массы. 2008, №2, с. 44–48.
9. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств кристаллизующихся полимеров в области повышенных температур. – Пластические массы. 2011, №7, с. 80–82.

Морфология и свойства полых стеклянных микросфер.
Часть 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер.
Morphology and properties of hollow glass microspheres.
Part 3. On the wall thickness of industrial hollow glass microspheres.

А.Я. ГОРЕНБЕРГ, А.Н. ТРОФИМОВ**, В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА*,
 Л.В. ПЛЕШКОВ**, А.В. БАЙКОВ***

*A.YA. GORENBERG, *A.N. TROFIMOV **, V.G. IVANOVA-MUMZHIEVA *,
 L.V. PLESHKOV**, A.V. BAIKOV ***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, **АО «НПО Стеклопластик»

*Semenov Institute of Chemical Physics, **NPO Stekloplastic
 marinanv61@mail.ru

Методом микроскопического анализа фрагментов разрушенных полых стеклянных микросфер проведены исследования по определению толщины их стенок. Определено, что толщина стенки промышленных микросфер может существенно варьироваться даже в пределах одной микросферы. Показано, что с увеличением диаметра полых стеклянных микросфер относительная толщина стенки уменьшается, а степень её разнотолщинности увеличивается. Переменная толщина стенки приводит к значительному снижению, по сравнению с расчетным, уровня критического давления, вызывающего разрушение микросфер.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, микрофотография, диаметр, толщина, разнотолщинность, фрагмент, поверхность разрушения, синтактовый композит, плотность, прочность, устойчивость

Microscopic analysis of fragments of destroyed hollow glass microspheres was used to determine the thickness of their walls. It is revealed that the wall thickness of industrial microspheres can vary significantly even within a single glass microsphere. It is shown that as the diameter of hollow glass microspheres increases, the relative wall thickness decreases, and the degree of their heterogeneity increases. The wall thickness variability leads to a significant decrease in the level of critical pressure, which causes the destruction of microspheres, compared to the calculated one.

Keywords: Hollow glass microspheres, microphotography, diameter, thickness, thickness difference, fragment, fracture surface, syntactic composite, density, strength, stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-32-36

Введение

Среди огромного количества промышленных полых стеклянных микросфер (ПСМ) даже в пределах одной, одновременно нарабатанной, партии сложно найти микросферы абсолютно правильной сферической формы, одного размера и с одинаковой толщиной стенки [1–6]. Более того, практически у каждой конкретной микросферы толщина стенки тоже величина не постоянная [7, 8]. Следовательно, геометрические параметры (морфология) ПСМ и их свойства не могут быть однозначно детерминированы и определяются только законами распределения их вероятностей. При этом все вышеперечисленные геометрические характеристики полых стеклянных микросфер связаны стохастическими зависимостями, которые, в свою очередь, определяются вариабельностью параметров технологического процесса формования ПСМ [9, 10]. Эти сложные взаимосвязи до сих пор не позволяют разработать стохастическую математическую модель, с помощью которой можно было бы прогнозировать поведение синтактовых композитов при различных видах нагружения. Одним из необходимых условий решения этой комплексной проблемы является определение степени неоднородности толщины стенки промышленных ПСМ, а также исследование взаимосвязи этой неоднородности с диаметром и прочностью полых стеклянных микросфер. В доступной научно-технической литературе не удалось найти результатов исследования, относящихся к этой области материаловедения.

Принято считать, что основным параметром, определяющим физические свойства микросфер, является их плотность, которая, в свою очередь, определенным образом зависит от размеров (диаметра)

ПСМ и толщины их стенок [2, 6, 11, 12]. Однако существует еще один фактор, который в решающей степени определяет прочность ПСМ – это вариативность толщины стенки каждой отдельно взятой микросферы. К сожалению, влияние этого фактора на механические характеристики ПСМ и композитов на их основе практически не изучалось. Основная причина этого заключается в сложности экспериментальных исследований по определению толщины стенок полых микросфер. В настоящей работе предпринята попытка на основе разработанной методики определить вариативность толщины стенок промышленных полых стеклянных микросфер.

Методика определения толщины стенок полых стеклянных микросфер

Определить среднюю (обобщенную) толщину стенки полых стеклянных микросфер той или иной марки можно простым расчетным путем. Для этого необходимо определить усредненные значения внешнего ($R_{\text{внеш}}$) и внутреннего ($R_{\text{внутр}}$) радиусов полых микросфер. Определение среднего значения внешнего диаметра ($D_{\text{внеш}}$), а, следовательно, и величины среднего радиуса ПСМ данной выборки, можно произвести различными лабораторными методами [1], но усредненное значение внутреннего диаметра ($D_{\text{внутр}}$) полых микросфер можно определить только расчетным путем по следующей формуле:

$$D_{\text{внутр}} = \sqrt[3]{\frac{D_{\text{внеш}}^3 (\gamma_{\text{ст}} - \gamma_{\text{псм}})}{\gamma_{\text{ст}}}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{псм}}$ – усредненная истинная плотность микросфер данной выборки; $\gamma_{\text{ст}}$ – плотность стекла.

В качестве примера рассчитаем среднюю толщину стенки микросфер марки МС-ВП А9 третьей группы с истинной плотностью $0,3 \text{ г/см}^3$. Пусть средний диаметр, определенный по положению медианы на графике кривой весового распределения этих микросфер по диаметру, составляет около 65 мкм , а плотность стекла равна $2,55 \text{ г/см}^3$. Подставив значения этих показателей в формулу (1), определяем внутренний диаметр микросфер: $D_{\text{внутр}} \approx 62,3 \text{ мкм}$. Следовательно, расчетная средняя толщина стенки для микросфер этой марки будет равна $1,35 \text{ мкм}$. При этом предполагается, что определенная таким образом толщина стенки – это некая обобщенная величина для всего огромного многообразия ПСМ данной марки. Также предполагается, что толщина стенки постоянна в пределах каждой конкретной микросферы. Однако на практике все оказывается гораздо сложнее, поскольку у промышленных полых стеклянных микросфер толщина стенки в разных её местах может существенно различаться. Очевидно, что разнотолщинность стенки ПСМ является одним из основных факторов, определяющих механические свойства как самих полых микросфер, так и композитов на их основе. К сожалению, оценить степень вариативности толщины стенки ПСМ расчетным путем невозможно.

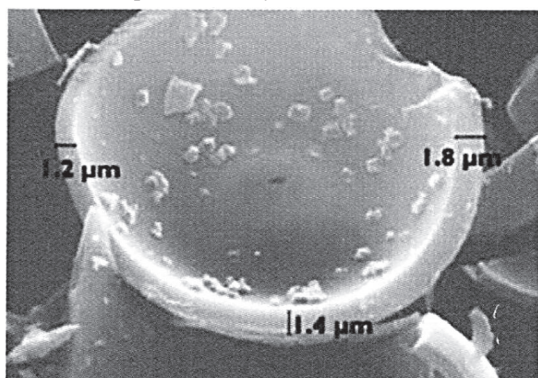


Рис. 1. Фрагмент полый стеклянной микросферы с переменной толщиной стенки [6].

Измерение реальной толщины стенки полых микросфер, а тем более – определение степени неоднородности этой толщины – это методически сложные экспериментальные исследования. На сегодняшний день существует только один применимый на практике способ, позволяющий относительно точно производить замеры изменения толщины стенки для конкретной полый стеклянной микросферы. Суть этого метода заключается в компьютерном анализе электронных микрофотографий поверхностей разрушения (сколов) фрагментов разрушенных ПСМ. Авторы работы [7], используя снимки с электронного микроскопа фрагмента разрушенной полый стеклянной микросферы, предприняли попытку приблизительно замерить толщину этого фрагмента в различных его местах (рис. 1).

Основная сложность при выполнении подобных исследований состоит в выборе таких фрагментов микросфер, которые позволяют провести замеры толщины их стенки по максимально возможной длине дуги. Кроме этого, необходимо выполнение еще двух условий. Во-первых, анализируемая поверхность разрушения (плоскость скола) должна быть максимально близка к экваториальной плоскости микросферы. Во-вторых, угол между анализируемыми поверхностями и плоскостью изображения должен быть минимальным. Выполнение этих условий позволяет не только с достаточно высокой точностью определить диаметр исходной микросферы, но и определить вариативность толщины её стенки.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что у анализируемого фрагмента разница между максимальным и минимальным значениями толщины весьма значительна и составляет $0,6 \text{ мкм}$. Следовательно, можно предположить, что разнотолщинность стенки данной микросферы должна составлять не менее $0,6 \text{ мкм}$. Однако этот вывод нельзя считать однозначным. Дело в том, что анализируемый участок этого фрагмента (поверхность скола) расположен под некоторым углом к направлению сканирования и находится на значительном расстоянии от экваториальной плоскости данной микросферы (рис. 1). Очевидно, что такое, не самое удачное пространственное расположение фрагмента существенно осложняет, а при небольших размерах фрагмента делает просто невозможным

определение его реальной толщины. Кроме этого, относительно небольшая площадь анализируемого фрагмента (заметно меньше 50% от площади поверхности исходной микросферы) привносит дополнительную неопределенность при определении толщины стенки и не позволяет с необходимой точностью замерить истинный диаметр исходной микросферы.

В последние годы в АО «НПО Стеклопластик», совместно с ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, был проведен большой комплекс исследований морфологии полых стеклянных микросфер. В том числе, были проведены исследования по определению толщины стенки промышленных ПСМ марки МС-ВП А9 2гр. В качестве исходных образцов использовались эпоксидные синтактовые композиты с содержанием микросфер 30% объёмных. На образец синтактового материала наносился неглубокий надрез, затем образец охлаждался в жидком азоте и разрушался. После предварительного микроскопического анализа разрушенной поверхности на ней выбирались области, позволяющие провести замеры толщины стенки микросфер. Для последующего детального анализа на выбранном участке отбирались и нумеровались только те микросферы, разрушение которых, хотя бы частично, произошло по плоскости, близкой к экваториальной, а размеры выбранных фрагментов позволяли определять диаметр исходных ПСМ. При анализе относительно небольших фрагментов диаметр микросфер определялся расчетным путем по длине хорды и высоте дуги сечения.

Очевидно, что длина дуги поперечного сечения (скола), доступная для измерений, должна быть достаточной для того, чтобы произвести не менее десяти замеров толщины стенки с шагом не более 10 мкм . Это позволяет аппроксимировать замеренную разнотолщинность анализируемого участка на всю микросферу. В зависимости от диаметра микросфер и характера их разрушения можно произвести от 10 до 200 замеров толщины стенки. Для отдельных «удачно» разрушившихся микросфер удастся произвести измерение толщины стенки практически по всему периметру скола (рис. 2).

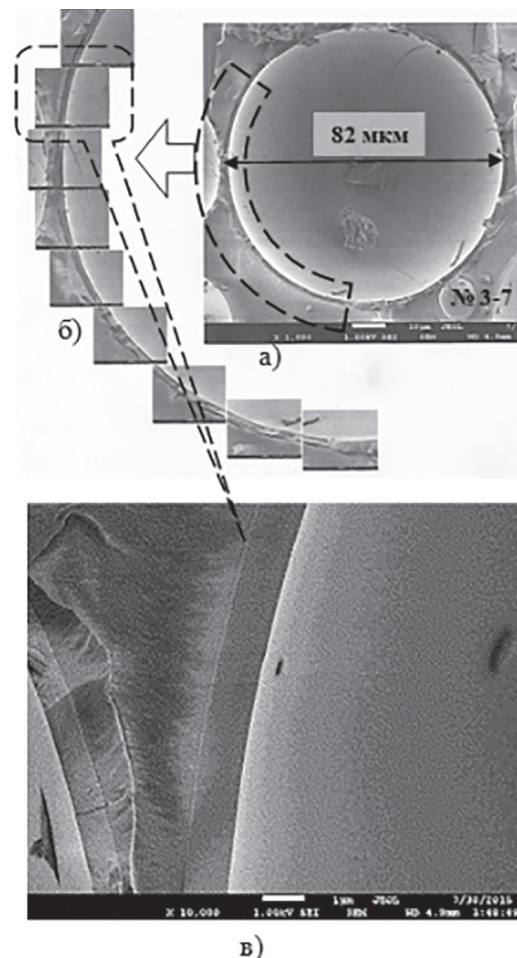


Рис. 2. Фрагмент полый стеклянной микросферы диаметром 82 мкм , позволяющий провести замеры толщины стенки по всему периметру скола: а – исходный фрагмент; б – выделенные участки поверхности скола; в – один из выделенных участков при большом увеличении.

Таблица 1. Результаты исследований по определению размеров полых стеклянных микросфер.

№ образца	Количество измерений	Диаметр D , мкм	Средняя толщина стенки t , мкм	Средняя относительная толщина стенки, t/D	Интервал изменения толщины стенки, мкм	Отклонение толщины стенки от её среднего значения, %
3-4-1	38	20,4	0,470	0,023	$0,37 \leq t \leq 0,57$	21,3
4-1	63	22,3	0,515	0,023	$0,4 \leq t \leq 0,63$	22,3
3-5	70	28,8	0,560	0,019	$0,45 \leq t \leq 0,67$	19,6
3-4-5	91	29,6	0,535	0,018	$0,42 \leq t \leq 0,65$	21,5
8-3	20	32,2	0,740	0,023	$0,68 \leq t \leq 0,8$	8,1
8-2	60	34,4	0,565	0,016	$0,41 \leq t \leq 0,72$	27,4
3-4-4	144	34,6	0,585	0,017	$0,49 \leq t \leq 0,68$	16,2
3-4-6	122	38,5	0,640	0,017	$0,53 \leq t \leq 0,75$	17,2
3-6	107	40,0	0,465	0,012	$0,26 \leq t \leq 0,67$	44,1
8-5	91	42,3	0,630	0,015	$0,48 \leq t \leq 0,78$	23,8
8-7	62	45,4	0,555	0,012	$0,44 \leq t \leq 0,67$	20,7
8-6	119	46,9	0,695	0,015	$0,56 \leq t \leq 0,83$	19,4
3-3	152	47,3	0,710	0,015	$0,58 \leq t \leq 0,84$	18,3
3-1	120	47,7	0,650	0,014	$0,51 \leq t \leq 0,79$	21,5
8-8	54	53,1	0,650	0,012	$0,45 \leq t \leq 0,85$	30,8
8-4	135	54,6	0,720	0,013	$0,59 \leq t \leq 0,85$	18,1
3-4-2	202	55,8	0,960	0,017	$0,86 \leq t \leq 1,06$	10,4
4-3	118	57,7	0,625	0,011	$0,52 \leq t \leq 0,73$	16,8
1-1	56	61,5	0,925	0,015	$0,49 \leq t \leq 1,36$	47,0
8-1	56	63,5	0,705	0,011	$0,57 \leq t \leq 0,84$	19,1
3-2	154	65,3	0,685	0,010	$0,57 \leq t \leq 0,80$	16,8
3-4-3	203	65,4	0,910	0,014	$0,76 \leq t \leq 1,06$	16,5
4-5	150	69,2	0,705	0,010	$0,58 \leq t \leq 0,83$	17,7
3-4-7	106	72,5	0,875	0,012	$0,69 \leq t \leq 1,06$	21,1
3-7	199	81,5	1,085	0,013	$0,86 \leq t \leq 1,31$	20,7
4-2	106	84,6	0,890	0,011	$0,59 \leq t \leq 1,19$	33,7
1-2	126	84,6	0,800	0,009	$0,64 \leq t \leq 0,96$	20,0

Изображение, выбранное для анализа микросферы, увеличивалось до 1000–2000 раз, что позволяет достаточно точно определять её диаметр (рис. 2а). Выбранная для анализа поверхность скола разбивалась на отдельные участки (рис. 2б), изображения которых увеличивались в 10000–20000 раз (рис. 2в). Такого увеличения вполне достаточно для того, чтобы с относительно высокой точностью определить толщину стенки разрушенной микросферы. В рамках проведенного комплекса исследований по вышеописанной методике были отобраны и проанализированы 27 фрагментов промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 2гр.

Переходя к обсуждению полученных результатов, необходимо отметить, что использованная методика не позволяет в полной мере оценить истинную (реальную) разнотолщинность стенок полых стеклянных микросфер. Определить реальное изменение толщины стенки для конкретной микросферы можно только в том случае, если её разрушение произошло по экваториальной плоскости, которая расположена строго параллельно линии, соединяющей центры эксцентрично расположенных сферических поверхностей (внутренней и внешней). Другими словами – линия (ось) эксцентриситета должна лежать на экваториальной плоскости скола. К сожалению, вероятность такого разрушения микросферы чрезвычайно мала. Очевидно, что в подавляющем большинстве случаев плоскость разрушения будет находиться под некоторым углом к этой оси эксцентриситета. Если же экваториальная плоскость скола микросферы окажется под прямым углом к оси, то на полученном изображении мы увидим полную микросферу с постоянной толщиной стенки, однако в действительности эта микросфера может иметь весьма существенную разнотолщинность.

Таким образом, реальные отклонения относительной толщины стенки от их среднего расчетного значения для подавляющего большинства проанализированных полых микросфер всегда будут несколько больше.

Результаты проведенных исследований обобщены в таблице 1, в которой замеры полых микросфер расположены в порядке увеличения их диаметра.

Анализ результатов проведенных исследований (таблица 1) подтверждает ранее сделанный вывод [2] о том, что с увеличением диаметра полых стеклянных микросфер среднее значение отно-

сительной толщины стенок (t/D) уменьшается, а, следовательно, уменьшается и их плотность. В то же время, по мере увеличения диаметра ПСМ, заметно увеличивается разнотолщинность их стенки. Очевидно, что оба этих фактора оказывают существенное влияние на прочность полых стеклянных микросфер. Для большей наглядности обобщенные в таблице 1 результаты измерений представлены в виде графической зависимости усредненной толщины стенки микросфер от их диаметра (рис. 3).

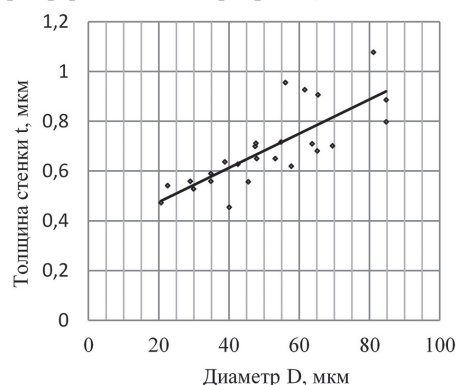


Рис. 3. Зависимость толщины стенки микросфер марки МС-ВП А9 2 гр от их диаметра.

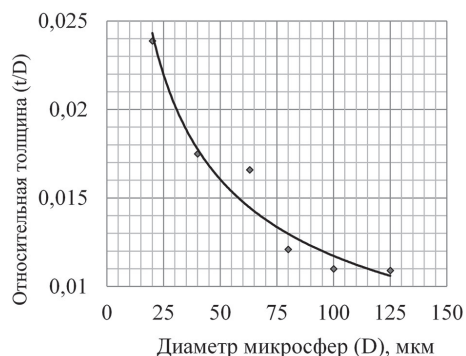


Рис. 4. Зависимость относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер от их диаметра.

Зависимость, представленная на рис. 3, хорошо аппроксимируется прямой, однако зависимость относительной толщины стенки полых микросфер от их диаметра, по очевидным причинам, не может быть линейной (рис. 4).

На рис. 5 представлено распределение толщины стенки по периметру сечения полый стеклянной микросферы диаметром 32,2 мкм (в таблице №8–3). Как видно, замеренная толщина стенки этой микросферы изменяется в диапазоне от 0,68 до 0,8 мкм. При этом максимальное отклонение толщины стенки от её среднего значения (0,74 мкм) составляет около 10%, а усредненное значение относительной толщины стенки этой микросферы составляет 0,023.

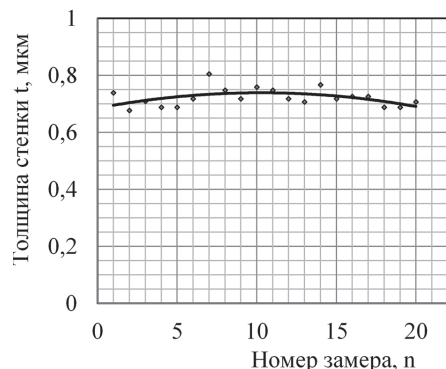


Рис. 5. Распределение толщины стенки полых стеклянных микросфер диаметром 32,2 мкм.

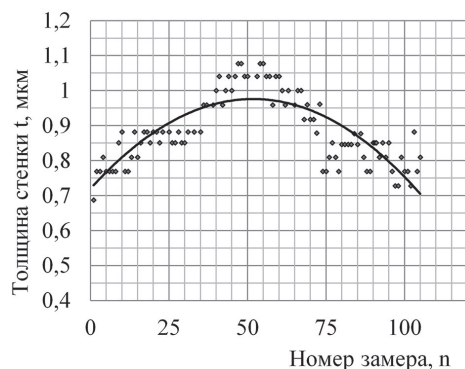


Рис. 6. Распределение толщины стенки полый стеклянной микросферы диаметром 72,5 мкм.

На рис. 6 приведены результаты замеров толщины стенки полый стеклянной микросферы большего диаметра (72,5 мкм). Выбор этой микросферы, также входящей в состав анализируемой промышленной партии ПСМ марки МС-ВП А9 2гр, был определен тем, что характер её разрушения позволял произвести достаточно точные замеры толщины её стенки практически по всему периметру её сечения (в таблице №3–4–7).

Усредненное значение относительной толщины стенки этой микросферы значительно меньше, чем у рассмотренной ранее (рис. 5), и составляет 0,012. Однако при этом толщина стенки этой микросферы варьируется в гораздо больших пределах – от 0,69 до 1,06 мкм. Как следствие, максимальное отклонение толщины стенки от её среднего значения (0,875 мкм) также существенно увеличилось и составляет $\pm 21\%$.

Определив усредненное значение относительной толщины стенки одиночной полый стеклянной микросферы (t/D), можно с достаточно высокой точностью рассчитать её плотность ($\gamma_{\text{ПСМ}}$):

$$\gamma_{\text{ПСМ}} = \gamma_{\text{ст}} [1 - (1 - 2t/D)^3], \text{ где } \gamma_{\text{ст}} - \text{плотность стекла.} \quad (2)$$

При определенных допущениях знание относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер позволяет ориентировочно оценить и их прочность, поскольку безразмерное отношение t/D используется во всех формулах расчета прочности и устойчивости тонкостенных оболочек, нагруженных равномерно распределенным внешним давлением. В качестве примера рассмотрим поведение идеальной (правильная сферическая форма и постоянная толщина стенки) полый стеклянной микросферы, нагруженной внешним давлением. Диаметр микросферы (D) – 80 мкм, толщина стенки (t) – 1 мкм, модуль упругости стекла (E) – 70 ГПа, коэффициент Пуассона (μ) – 0,25, а его прочность при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) – 3,0 ГПа.

Разрушение такой микросферы (тонкостенной стеклянной оболочки) может произойти как в результате потери устойчивости, так и по причине достижения в материале стенки предельных напряжений сжатия.

При оценке устойчивости тонкостенных оболочек под действием равномерно распределенного внешнего давления в настоящее время используют два подхода. Первый базируется на исследовании неустойчивости Эйлера тонкостенных оболочек на основе линейной теории, в основе другого лежит гораздо более сложная нелинейная теория устойчивости упругого равновесия тонкостенной сферической оболочки.

Базируясь на рекомендациях, сформулированных на основе линейной теории [13, 14], расчетное критическое давление (P_E), при котором произойдет разрушение выбранной в качестве примера идеальной по геометрии тонкостенной сферической оболочки из изотропного материала можно рассчитать по формуле:

$$P_E = \frac{4,6 E \left(\frac{t}{D}\right)^2}{\sqrt{(1 - \mu^2)}} = 53 \text{ МПа}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости стекла; μ – коэффициент Пуассона стекла; t – толщина стенки микросферы; D – внешний диаметр микросферы.

Расчеты, основанные на нелинейной теории устойчивости упругого равновесия тонкостенной сферической оболочки, показывают существенно меньшее значение давлений, приводящих к разрушению тонкостенных сферических оболочек. Для таких расчетов можно использовать очень простую «формулу Мушгари», которая, по мнению многих специалистов, позволяет достаточно точно оценить значение критических давлений, вызывающих потерю устойчивости сферических оболочек из изотропных материалов [15–16]. Для нашего случая давление разрушения составит:

$$P_E = 1,36 E \left(\frac{t}{D}\right)^2 = 14,9 \text{ МПа} \quad (4)$$

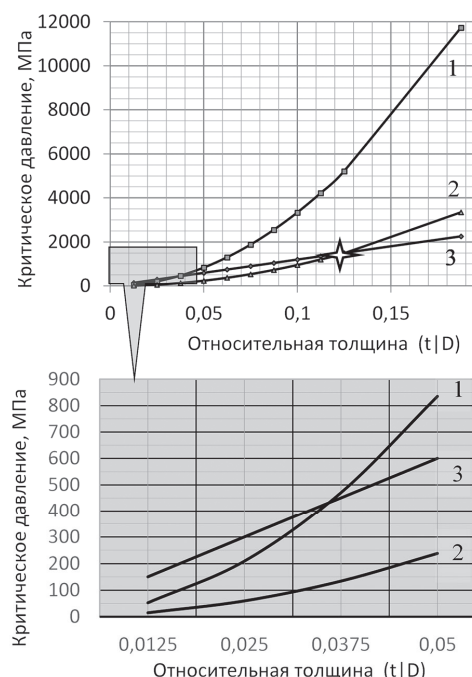


Рис. 7. Зависимости расчетных значений разрушающего давления от относительной толщины стенки (t/D) идеальных по геометрии полых стеклянных микросфер: 1 – разрушение в результате достижения в стекле предельных сжимающих напряжений; 2 – разрушение в результате потери устойчивости (линейная теория); 3 – разрушение в результате потери устойчивости (нелинейная теория); * – относительная толщина стенки, при которой происходит изменение механизма разрушения микросфер.

Сравнивая результаты расчетов, проведенных по формулам (3) и (4), можно констатировать, что величина предельного давления потери устойчивости, рассчитанная по линейной теории, более чем в три раза выше давления, определенного по теории нелинейной.

Как отмечалось выше, разрушение полых стеклянных микросфер может произойти также и по другой причине – в результа-

те достижения предельных для материала стенки (в нашем случае стекла) напряжений сжатия $[\sigma_{сж}]$. При разрушении микросфер по этому механизму, критическое давление (P_{σ}) определяется следующей зависимостью [17, 18]:

$$P_{\sigma} = 4[\sigma](t/D) = 150 \text{ МПа} \quad (5)$$

На рис. 7а результаты проведенных расчетов представлены в виде графических зависимостей предельного давления от относительной толщины стенки идеальных по геометрии полых стеклянных микросфер, разрушающихся по различным механизмам. На рис. 7б в более крупном масштабе выделен участок графика этих зависимостей, охватывающий область изменения относительной толщины стенки для реальных промышленных ПСМ (от 0,01 до 0,05).

Таким образом, из представленных на рис. 7а данных видно, что «идеальные» полые стеклянные микросферы с относительной толщиной стенки менее 0,12 мкм (при диаметре 60 мкм это соответствует толщине стенки около 7 мкм) должны разрушаться по механизму потери устойчивости. Поскольку относительная толщина стенки основной массы промышленных ПСМ существенно меньше 0,12 и обычно не превышает 0,05, превалирующим механизмом их разрушения должна быть потеря устойчивости. Естественно, что этот вывод можно распространить только на микросферы правильной сферической формы и с постоянной толщиной стенки.

Констатируя наличие существенной разнотолщинности у большинства промышленных ПСМ, можно предположить, что этот фактор должен привести к радикальному снижению реальной величины критического давления, по сравнению с теми значениями, которые были рассчитаны по уравнениям (3) и (4). Очевидно также, что определяемые по формуле (5) значения разрушающих давлений также представляются сильно завышенными. При нагружении микросфер внешним давлением разнотолщинность стенки приводит к неравномерной их деформации, в результате чего появляются зоны с высокой концентрацией напряжений. Кроме этого, определённая часть промышленных микросфер может иметь различные микродефекты. Это могут быть не только царапины и локальные дефекты, возникающие на поверхности микросфер при их формообразовании и дальнейшей переработке, но также возможные включения инородных микрочастиц и газовых микропузырьков. В результате число зон с высокой концентрацией напряжений ещё больше увеличивается, что резко снижает величину давления, при котором происходит разрушение ПСМ. В данном случае можно провести аналогию с прочностью тонких стеклянных волокон. Многочисленными исследованиями было показано, что реальная прочность промышленных стеклянных волокон более чем в 3 раза меньше теоретически рассчитанной [19]. Учитывая гораздо более сложный механизм разрушения полых стеклянных микросфер, а также огромную вариативность их геометрических размеров (диаметр, толщина стенки и степень её вариативности), расхождение между «теорией» и «практикой» при определении механических свойств полых стеклянных микросфер может быть ещё более значимым. Так, например, экспериментально определенная прочность микросфер размерной группы 60–80 мкм, выделенной из исходных ПСМ марки МС-ВП А9 2гр., составляет около 3 МПа [2]. В то же время прочность микросфер диаметром 80 мкм, рассчитанная по формуле (3), должна составлять 14,9 МПа.

Оценивая прочность полых микросфер, необходимо иметь в виду ещё один фактор, который может существенным образом влиять на величину определяемых прочностных характеристик ПСМ, а также композитов на их основе. Разрушение микросфер при их нагружении внешним равномерно распределенным давлением может происходить не только при достижении предельных напряжений сжатия в материале стенки или в результате потери устойчивости, но также и по другому, третьему механизму. Определенное количество тонкостенных хрупких стеклянных микросфер неизбежно будет разрушаться в результате их прямого, точечного контакта друг с другом.

Заключение

У основной массы промышленных полых стеклянных микросфер толщина стенки в разных её местах может существенно разниться. Разнотолщинность стенки ПСМ характерна для продукции от всех основных мировых производителей.

С увеличением диаметра полых стеклянных микросфер относительная толщина стенки уменьшается, а степень их разнотолщинности увеличивается. Этот фактор существенным образом влияет на прочность микросфер. Фактическая прочность реальных полых стеклянных микросфер всегда будет существенно ниже прочности, рассчитанной для «идеальных» стеклянных сферических оболочек с соответствующей относительной толщиной стенки.

При одном и том же уровне внешнего гидростатического давления разрушение полых стеклянных микросфер может происходить одновременно по трем разным механизмам: потеря устойчивости, достижение предельных напряжений сжатия в материале стенки, а также в результате прямого контакта микросфер друг с другом. Определить превалирующий механизм разрушения реальных полых стеклянных микросфер при их нагружении в настоящее время не представляется возможным. Поэтому на сегодняшний день экспериментальные лабораторные исследования являются единственным достоверным методом определения прочности промышленных ПСМ.

Литература

1. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Пластические массы, 2020, №11–12, с. 15–21.
2. Плешков Л.В., Трофимов А.Н., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Пластические массы, 2021, №1–2, с. 33–37.
3. M. Porfiri, N. Gupta. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites. – Composites. Part 2. September. 2008, p.169.
4. Zhuo Chen, Shixiong Huang, Bingyan Jiang. Syntactic for prepared with glass hollow spheres of designed size and wall thickness ratio. Advanced Materials Research Vols. 1061–1062. 2015 pp 129–132.
5. N. Gupta, T. Woldesenbet. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms. Cellulose Plastics, 6, 2004, pp. 461–480.
6. Ruoxuan Huang, Peifeng Li. Elastic behavior and failure mechanism in epoxy syntactic forms: The effect of glass microballoon volume fractions. Composites Part B 78, 2015, p. 403.
7. Ji-Z. Liang. Estimation of thermal conductivity for polypropylene hollow glass bead composites. Compos.: Part B 56, 2014. P. 431–434.
8. E. Stephen, B. Yalcin. Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds. 2015. P. 478.
9. Будов В.В., Стеценко В.Я. Выбор состава стекла для получения полых микросфер. Стекло и керамика. №8, 1988, Стройиздат, с. 15–16.
10. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические сферы. Химическая промышленность за рубежом, №9, 1981, НИИТЭХИМ с. 33–50.
11. Байков А.В., Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г., Зверева У.Г., Куперман А.М. Влияние фракционирования стеклянных микросфер на упруго-прочностные свойства синтактиков. Композиты и наноструктуры. Т. 9, №1, 2017.
12. H.S. Kim, P. Plubrai. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic form under compression. Composites: Part A 35, 2004, p 1010.
13. Zoelly R. Über ein Knickungsproblem an der Kugelschale. Promotionsarbeit, Zurich. 1915.
14. Лейбензон Л.С. О приложении метода гармонических функций Томсона к вопросу устойчивости сжатых сферической и цилиндрической оболочек. Юрьев: Ученые записки Юрьевского ун-та. 1917. №5. С. 1–47.
15. Муштары Х.М. К теории устойчивости сферической оболочки под действием внешнего давления // ПММ. 1955. Т. 19, Вып. 2. С. 251–254.
16. Новожилов В.В. Краткий очерк развития теории оболочек в СССР // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. VI–VII. Казань: Изд-во КГУ. 1970. С. 3–22.
17. Феодосьев В. И. Об устойчивости сферической оболочки под действием внешнего равномерно распределенного давления // ПММ. 1954. Т. 18, Вып.1. С. 90–95.
18. Писаренко Г.С. Справочник по сопротивлению материалов: 5-е изд., перераб. и доп. / Г.С. Писаренко, Ф.П. Яковлев, В.В. Матвеев. – Киев: Издательство «Дельта», 2008. – 816 с.
19. Стеклянные волокна под ред. М.С. Аслановой. М.: Химия 1979. с 155–159.

Реакционная экструзия динамически вулканизованных нанокомпози́тов на основе термоэластопластов. Проблемы и их решения.

Reaction extrusion of dynamically vulcanized nanocomposites based on thermoelastoplasts. Problems and solutions.

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.Д. ГУЛИЕВ¹, Х.Н. НАСИБОВ², Н.С. КОСЕВА³

N.T. KAKHRAMANOV¹, A.J. GULIYEV¹, H.N. NASIBOV², N.S. KOSEVA³

¹ Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Сумгайыт

² ООО METAK, г. Баку, Азербайджан

³ Институт Полимеров, г. София, Болгария

¹ Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

² ООО METAK, Baku, Azerbaijan

³ Institute of Polymers, Sofia, Bulgaria

najaf1946@rambler.ru

Проведен комплекс исследований по реакционной экструзии динамически вулканизованных нанокомпози́тов на основе бентонита и смесей рандом полипропилена с различными марками бутадиен-нитрильного каучука. Установлено влияние температурного режима и давления экструзии, числа оборотов шнека, времени прохождения полимерной массы в материальном цилиндре, а также компатибилизатора, типа и концентрации сшивающего агента на основные физико-механические свойства динамически вулканизованных нанокомпози́тов.

Ключевые слова: рандом полипропилен, бутадиен-нитрильный каучук, вулканизация, компатибилизатор, пероксид дикумила, сера, совместимость

A set of studies on the reaction extrusion of dynamically vulcanized nanocomposites based on bentonite and mixtures of random polypropylene with various brands of nitrile butadiene rubber was carried out. The influence of the temperature and pressure of the extrusion, the speed of the screw, the time of passage of the polymer mass through the material cylinder, as well as the compatibilizer, the type and concentration of the crosslinking agent on the main physicochemical properties of dynamically vulcanized nanocomposites is established.

Keywords: random polypropylene, nitrile butadiene rubber, vulcanization, compatibilizer, dicumyl peroxide, sulfur, compatibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-37-41

Одним из эффективных способов получения качественно новых типов конструкционных материалов является механо-химический синтез динамически вулканизованных термоэластопластов (ДВЭП). Интерес к такому типу полимерных материалов обусловлен прежде всего их способностью проявлять свойства резин, а перерабатываться как термопласты, в особенности такими методами, как литье под давлением и экструзия, сохраняя при этом на высоком уровне физико-механические свойства. Известно, что сам процесс изготовления резины – это довольно трудоемкий технологический процесс, характеризующийся низкой производительностью. Поэтому любые попытки, направленные на увеличение производительности установок по получению резиноподобных изделий, являются весьма перспективными, но при этом проблематичными. Используемый при производстве резино-технических изделий метод прессования или литьевого прессования сегодня не в состоянии в корне решить эту проблему [1–3]. В то же время используемые методы литья под давлением и экструзии для переработки термопластов сегодня можно отнести к числу наиболее эффективных и высокопроизводительных технологических процессов. Поэтому создание условий для переработки резиноподобных материалов на таком высокопроизводительном оборудовании сегодня является важной и перспективной технологической проблемой [4, 5].

В связи с этим, целью данной работы является разработка технологии переработки динамически вулканизованных термоэластопластов (ТЭП) с целью получения на их основе качественно новых типов конструкционных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали следующие полимеры: рандом полипропилен (РПП) и бутадиен-нитрильный каучук различных марок: СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

Рандом полипропилен (РПП) – термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400 – характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28,5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 4,6 г/10 мин., плотность 0,904 г/см³, температура плавления 146°C, теплостойкость 131°C.

Компатибилизатор марки Exxelorg PO1200 предназначен для использования в качестве связующего агента с целью улучшения совместимости полимерных материалов и для улучшения реакционной способности при взаимодействии с неорганическими наполнителями. Это достигается в процессе реакционной экструзии путем привитой сополимеризации полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА). Концентрация МА в компатибилизаторе составляет 5,6% масс.

Стеарат цинка применяется в качестве пластификатора резин. Особенно рекомендуется для изготовления прозрачных резин. Применяется также для пластификации резиновых смесей. Дозировка стеарата цинка при использовании в качестве активатора вулканизации и пластификатора резин – 1–3% масс.

Бентонит (Бт) представляет собой смесь природных алюмосиликатных минералов, основу которых составляет монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ (60–70%). В бентонитах присутствуют каолинит и другие минералы.

Наночастицы бентонита размером 70–90 нм получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия.

Реакционную экструзию нанокомпозитов проводили на одночервячном экструдере с длиной материального цилиндра 800 мм и диаметром шнека 35 мм. Все компоненты (полимерную матрицу и аппретированные наночастицы) подвергали предварительно сухому смешиванию. После этого подготовленную смесь вводили в бункер экструдера. Скорость вращения шнека регулировалась асинхронным двигателем мощностью 15 кВт. Давление экструзии регулировалось в пределах до 60 МПа. Нагрев материального цилиндра осуществлялся с помощью нагревательных пакетов: 4 на материальном цилиндре и 1 – на формующей головке. Формующая головка имела щелевое отверстие, позволяющее получать листы шириной 150 мм и толщиной 1,5–2 мм. На этих листах вырубались образцы (лопатки) для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения. Экструдер состоит из четырех зон: зоны питания, зоны пластикации, зоны дозирования и головки экструдера.

Теплостойкость полимерных нанокомпозитов определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) в температурном диапазоне 190–250°C и в интервале нагрузок 2,16–21,6 кг; отношение длины сопла к диаметру капилляра равно 24.

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

Результаты и их обсуждение

Получение смесевых ТЭП в процессе экструзии возможно при условии, если один из полимерных компонентов является синтетическим каучуком. Простое смешение термопласта с синтетическим каучуком с учетом их технологической совместимости может привести к получению ТЭП с высокой эластичностью. Этого можно достигнуть при таком соотношении компонентов смеси, когда в полимерной смеси пластическая деформация сменяется на высокоэластическую. Но, как правило, и этого недостаточно для получения качественных конструкционных ТЭП, так как введение каучукового компонента в состав термопласта всегда сопровождается значительным снижением его прочностных и теплофизических свойств [6]. Для упрочнения полимерных смесей могут быть использованы три варианта модификации: введение мелкодисперсных наполнителей, осуществление химической сшивки, а также одновременное использование первых двух вариантов модификации полимеров.

Полагаем, что будет уместным рассматривать возможность одновременного использования дисперсного наполнителя в процессе химической модификации ТЭП, что позволит достичь заметного улучшения свойств композитов, полученных на их основе. Еще более перспективным является использование наноразмерных частиц наполнителя, которые при минимальном их содержании в составе полимерной матрицы позволяют получить максимальный эффект упрочнения нанокомпозита [7].

На наш взгляд, наиболее перспективным является получение ТЭП на основе смеси разнополярных полимеров, поскольку в этом случае представляется возможным получить композиционные материалы, сочетающие в себе свойства совершенно различных по своей природе полимеров. В частности, речь идет о смеси неполярного РПП с полярным СКН различных марок. Использование СКН позволяет значительно увеличить бензо-маслостойкость композитов, а РПП будет выполнять функцию полимерной матрицы, несущей ответственность за их переработку методом экструзии. Известно, что РПП и СКН относятся к числу технологически несовместимых полимерных компонентов, смешение которых сопровождается их расслоением в смеси со значительным ухудшением физико-механических свойств [3–5]. Поэтому с целью улучшения

их совместимости в качестве компатибилизатора использовали Exxelor PO1200, представляющий собой привитой сополимер ПП с малеиновым ангидридом (ППМА). В процессе введения ППМА достигается значительное улучшение смешиваемости и технологической совместимости РПП с СКН. При этом следует принимать во внимание и то обстоятельство, что в зависимости от содержания нитрильных групп в составе СКН изменяется и количество вводимого ППМА. Так, например, нами экспериментально было установлено, что для смеси РПП + СКН-18 необходимо вводить 1,0–1,5% масс. ППМА, а для смеси РПП + СКН-26 и РПП + СКН-40 – 2,5–3,0% масс. ППМА. Для усиления полимерной смеси использовали наночастицы бентонита в количестве 5,0% масс. Выбор такой концентрации бентонита нами был установлен по результатам ряда ранее проводимых нами экспериментальных исследований [7].

Но смешиваемость и технологическая совместимость полимерных компонентов смеси являются еще недостаточными для получения нанокомпозитов, обладающих свойствами резины. Только в результате вулканизации полимерных смесей можно добиться поставленной цели. Для придания полимерным смесям свойств резины необходимо рассмотреть возможность их вулканизации с использованием таких наиболее распространенных сшивающих агентов, как пероксид дикумила (ПД) или сера. ПД относится к числу реакционноспособных инициаторов, поэтому его введение в состав полимеров непосредственно в процессе переработки методом экструзии является довольно сложной технологической задачей, потому что в процессе механо-химического синтеза встает проблема его равномерного диспергирования в составе полимерной матрицы. Интерпретируется это обстоятельство еще и тем, что при очень низкой концентрации ПД в полимере в недостаточной мере могут протекать процессы сшивки, поэтому и эффект от их вулканизации будет незначительным. С другой стороны, при очень большой его концентрации может протекать необратимый процесс густосетчатой пространственной сшивки с образованием неплавкого полимера, что с технологической точки зрения является абсолютно недопустимым [7, 8]. При этом для регулирования процесса вулканизации нужно правильно подбирать не только концентрацию сшивающего агента и температурный режим процесса экструзии, но и контролировать время пребывания материала в материальном цилиндре. Так, например, повышение температуры экструзии и времени пребывания ДВЭП в материальном цилиндре приведет к увеличению скорости распада ПД и степени сшивки, в результате чего полимерная матрица может полностью сшиться и перейти в неплавкое состояние [8–12]. В процессе скоростной реакционной экструзии должно быть предусмотрено использование минимальной концентрации ПД, в результате которого представлялась бы возможность в течение короткого промежутка времени в материальном цилиндре отрегулировать интенсивность сшивки. При этом ключевым моментом является сохранение ПТР вулканизированных нанокомпозитов на удовлетворительном для их переработки уровне.

Таким образом, основными компонентами наполненного ДВЭП являются РПП + СКН + ППМА + бентонит. Одновременное введение всех этих компонентов в бункер экструзионного агрегата позволит по единой монотрем-технологии реакционной экструзии получить наполненный ДВЭП-нанокомпозит. В обычных смесевых ТЭП частицы эластомера распределяются в полимерной матрице в виде отдельных «островков» – дисперсных фаз. ДВЭП отличается от смесевых ТЭП тем, что вулканизация преимущественно протекает в эластомерной фазе. Объясняется это обстоятельство тем, что в СКН число потенциальных центров, способствующих под воздействием ПД образованию макрорадикалов для межцепной сшивки, во много раз больше, чем в макроцепи РПП. Кроме того, энергия активации разрыва двойных связей в СКН во много раз ниже и равна 13–15 кДж/моль, в то время как энергия активации отрыва водородного атома от третичного углеродного атома РПП составляет в среднем 40–50 кДж/моль. Все эти данные подтверждают наши доводы в пользу селективного протекания реакции межцепной сшивки в эластомерной фазе.

Во избежание непредвиденных обстоятельств, связанных с нарушением эффективности процесса сшивки в эластомерной фазе, реакцию необходимо проводить при сравнительно низкой концен-

трации ПД и минимальном для переработки ДВЭП температурном режиме материального цилиндра. Следует принять во внимание и тот факт, что такой технологический подход к реакционной экструзии ДВЭП приведет к увеличению вязкости расплава, и, соответственно, нагрузке на вал двигателя. В связи с чем считаем весьма полезным использование до 1,0% масс. агента смазки – стеарата цинка, который, как правило, улучшает реологию расплава резиновых смесей и полиолефинов.

Таким образом, в ДВЭП жесткая сшитая эластомерная фаза (СКН) подобно частицам наполнителя диспергирована в массе полиолефина (РПП). В процессе одноосного растяжения образца именно сшитая эластомерная фаза придает ДВЭП способность к высокоэластической деформации, характерную для резин. Полученные результаты исследования позволяют рассматривать ДВЭП как перспективный материал для производства конструкционных изделий взамен резинотехнических. В данном случае наполнитель распределяется не только в эластомерной фазе, но и в дисперсной среде РПП. В результате вулканизации в эластомерной фазе наночастицы становятся «замурованными» в ней. Последнее обстоятельство, собственно, и способствует увеличению прочностных свойств нанокompозитов ДВЭП [3, 6, 7].

На основании вышеизложенного становится очевидной необходимость одновременного использования сшивающих агентов и нанонаполнителя для достижения максимального эффекта в улучшении свойств конечного материала. Поэтому в данной работе на примере полимерной смеси на основе РПП + СКН + ППМА + бентонит предстояло исследовать возможности реакционной экструзии в направлении механо-химического синтеза высококачественных ДВЭП. Концентрация бентонита в композите составляла 5,0% масс. Обусловлено это тем, как в ряде работ нами было показано, что сравнительно высокие прочностные свойства нанокompозитов достигаются при концентрации минерального наполнителя, не превышающей 5,0% масс [6, 7, 8].

В таблицах 1 и 2 представлены результаты исследования влияния температурного режима экструзии и концентрации реагирующих компонентов на основные технологические параметры реакционной экструзии ненаполненного и наполненного бентонитом ДВЭП. Анализируя данные в таблице 1, можно установить, что в композиции при переходе от марки СКН-18 к СКН-40 во всех случаях наблюдается повышение давления экструзии вследствие увеличения вязкости расплава ДВЭП, о чем свидетельствует некоторое снижение ПТР образцов. Исходное значение ПТР для РПП составляло 4,6 г/10 минут. В данном случае увеличение вязкости расплава складывается за счет вулканизации полимерной смеси и изменения марки эластомера в последовательности использования СКН-18 → СКН-26 → СКН-40.

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния типа СКН и концентрации реагирующих компонентов на наполненные бентонитом сшитые нанокompозиты ДВЭП. Из сопостави-

тельного анализа данных, представленных в этой таблице, можно заметить, что нанокompозиты ДВЭП характеризуются более высокими значениями ПТР, чем ненаполненные. Казалось бы, полученные данные противоречат общепринятым представлениям о реологии наполненных полимерных систем. Но на самом деле речь идет о том, что природный минерал бентонит относится к числу слоистых алюмосиликатов, в межслоевом пространстве которых содержатся поверхностно активные вещества (ПАВ), глицерин и т.д. [8]. В процессе смешения компонентов в экструдере в режиме расплава макроцепи полимеров под воздействием термомеханических сдвиговых усилий интеркалируют в межслоевое пространство наночастиц бентонита, раздвигают их с последующей эксфолиацией, т.е. разрушением наночастиц на еще более мелкие частицы. В процессе разрушения наночастиц имеющиеся в межслоевом пространстве ПАВ и глицерин мигрируют в полимерную матрицу, выполняя тем самым роль агентов смазки. В итоге наблюдается некоторое возрастание ПТР нанокompозитов ДВЭП. Подтверждением сказанному было то, что природный бентонит подвергли термообработке в муфельной печи при 600°C, в результате чего вся имеющаяся в межслоевом пространстве органика сжигается и полностью сублимирует. Результаты анализа показали, что термообработанные наночастицы после введения в состав ДВЭП способствовали уже не повышению, а резкому снижению ПТР образцов. Этим самым была подтверждена роль межслоевых органических жидкостей в улучшении реологии ДВЭП. Есть основание полагать, что без эксфолиации слоистого алюмосиликата (бентонита) и, как следствие, улучшения реологии полимерной матрицы трудно было бы достигнуть каких-либо желаемых результатов с переработкой нанокompозитов ДВЭП. Этот процесс имеет не только теоретический, но и практический интерес, так как позволяет в значительной мере расширить возможности ДВЭП в разработке высококачественных конструкционных материалов специального назначения.

Другой немаловажной проблемой является подготовка компонентов для введения в бункер экструдера. Для удобства считали правильным в процессе холодного вальцевания ввести в состав СКН порошкообразные компоненты: ПД, стеарат цинка и бентонит. Далее полученную композицию СКН в виде крошки смешивали с гранулами РПП и ППМА в отдельных емкостях и затем вводили в бункер экструдера. Такой способ подготовки исходного сырья для смешения и реакционной экструзии представляется оптимальным, так как способствует равномерному диспергированию компонентов в полимерной смеси.

В основную задачу исследования входило также изучение влияния времени нахождения расплава в материальном цилиндре на основные физико-механические и физико-химические свойства нанокompозитов ДВЭП. Изучение этого вопроса позволит в реальном времени ощутить те изменения, которые происходят в полимерной матрице в процессе реакционной экструзии. В связи с чем

Таблица 1. Влияние марки СКН и концентрации компонентов на технологический режим экструзии полимерной смеси РПП + СКН + ППМА + ПД. В качестве агента смазки во всех композициях использовали 1,0% масс. стеарата цинка.

Состав композиции, % масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, T, К	Давление экструзии, МПа	Скорость вращения шнека, об./мин	ПТР, г/10 мин.
58,75 РПП + 40 СКН-18 + 1,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–170–180*	8,1	12	1,88
56,75 РПП + 40 СКН-26 + 3,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–170–180*	10,2	12	1,53
56,75 РПП + 40 СКН-40 + 3,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–175–185*	12,7	13	1,15
58,5 РПП + 40 СКН-18 + 1,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–170–180*	9,7	11	1,05
56,5 РПП + 40 СКН-26 + 3,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–170–180*	11,4	11	0,64
56,5 РПП + 40 СКН-40 + 3,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–175–185*	15,1	13	0,35

* температура в головке экструдера.

Таблица 2. Влияние марки СКН и концентрации компонентов на технологический режим экструзии полимерной смеси РПП + СКН + ППМА + 5,0% масс. бентонит + ПД. В качестве агента смазки во всех композициях использовали 1,0% масс. стеарата цинка.

Состав композиции % масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, T, К	Давление экструзии, МПа	Скорость вращения шнека, об./мин	ПТР, г/10 мин.
56,25РПП + 37,5СКН-18 + 1,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–170–180*	8,6	15	2,03
55,05РПП + 36,7СКН-26 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–170–180*	10,5	15	1,85
55,05РПП + 36,7СКН-40 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–175–180*	12,3	14	1,56
56,16РПП + 37,4СКН-18 + 1,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–170–180*	11,9	15	1,52
54,9РПП + 36,6СКН-26 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–170–180*	12,8	15	1,27
54,9РПП + 36,6СКН-40 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–175–180*	14,9	15	0,75

* температура в головке экструдера, бентонит – Б.

Таблица 3. Влияние времени пребывания материала в материальном цилиндре на физико-механические свойства нанокompозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 0,5% масс. ПД + 1,0% масс. стеарат цинка. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180*.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре в зависимости от типа СКН, сек	Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение, %		Теплостойкость, °С	Скорость вращения шнека, об/мин.	Содержание гель-фракции, %
	вдоль	поперек	вдоль	поперек			
СКН-18							
128	24,2	23,8	40	50	97	25	25–30
144	24,5	24,0	40	50	97	25	25–30
172	24,5	24,5	40	50	97	24	25–30
205	25,3	25,3	40	50	98	23	25–30
260	25,8	25,8	40	50	98	23	25–30
310	26,4	26,2	45	50	99	20	30–35
СКН-26							
115	25,3	25,0	55	60	97	25	25–30
140	25,5	25,0	55	60	97	24	25–30
164	25,4	25,4	55	60	97	24	25–30
226	26,1	26,1	60	65	98	23	25–30
272	26,0	26,0	60	65	98	22	30–35
343	26,4	26,4	65	65	99	21	30–35
СКН-40							
130	25,8	25,1	50	55	105	24	25–30
144	26,0	25,6	50	55	105	24	25–30
180	26,0	26,0	50	55	105	23	25–30
238	26,4	26,4	50	55	107	22	25–30
276	26,8	26,8	55	55	107	21	30–35
335	27,0	27,1	60	60	108	20	30–35

Таблица 4. Влияние времени пребывания материала в материальном цилиндре на физико-механические свойства нанокompозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 5,0% масс. сера + 1,0% масс. стеарат цинка. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180*.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре в зависимости от типа СКН, с	Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение, %		Теплостойкость, °С	Скорость вращения шнека, об/мин.	Содержание гель-фракции, %
	вдоль	поперек	вдоль	поперек			
СКН-18							
150	21,6	21,0	70	70	93	24	18–22
184	22,4	21,8	70	70	93	24	18–22
202	23,1	22,6	70	70	93	24	18–23
235	23,3	22,8	70	70	94	23	18–23
284	23,3	23,3	70	70	94	21	18–23
328	23,4	23,4	75	75	94	20	20–25
СКН-26							
146	22,2	21,8	65	70	93	23	18–22
178	22,5	22,1	65	70	93	23	18–22
195	23,8	23,8	65	70	93	22	18–22
247	23,8	23,8	70	70	94	21	18–22
279	24,0	24,0	70	70	94	20	20–25
318	24,0	24,0	70	70	95	19	20–25
СКН-40							
154	23,5	23,1	55	60	97	23	19–23
196	24,4	24,4	55	60	97	23	19–23
218	24,9	24,6	55	60	97	22	20–23
241	25,4	25,4	60	60	97	21	20–24
298	25,7	25,7	60	60	98	20	20–25
344	25,7	25,7	60	60	98	19	20–25

последующие наши исследования были построены таким образом, чтобы показать роль технологического фактора в изменении основных свойств наполненного бентонитом ДВЭП.

В таблице 3 приводятся результаты исследования некоторых эксплуатационных характеристик нанокompозитов ДВЭП. При этом в качестве объекта исследования использовали композит РПП + 40% масс. СКН-18 + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарат цинка. При этом в процессе реакционной экструзии получали листовой материал толщиной до 2 мм, позволяющий одновременно изучить влияние ориентационных факторов при вытяжке на прочность листового изделия. С целью определения разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокompозитов ДВЭП вдоль и поперек экструзионного листового материала были вырублены образцы лопаток для испытания. Важно было выяснить, в какой степени ориентационная вытяжка листового материала в процессе экструзии будет влиять на прочностные свойства. Как видно из таблицы 3, по мере увеличения времени нахождения ДВЭП в материальном ци-

линдре наблюдается некоторое возрастание разрушающего напряжения вдоль и поперек вытяжки. При этом при времени выдержки свыше 160–170 секунд разница между разрушающими напряжениями ДВЭП вдоль и поперек вытяжки практически исчезает. Обнаруженный эффект можно интерпретировать тем, что в сшитых образцах процесс ориентационной вытяжки листового материала происходит весьма незначительно. Обусловлено это прежде всего особенностями пространственно-сшитой структуры нанокompозитов ДВЭП. Обладая свойствами резин, этот материал характеризуется обратимой деформацией, в связи с чем у образцов, вырубленных вдоль и поперек листа, особой разницы в разрушающем напряжении и относительном удлинении практически не наблюдается. Иначе говоря, динамически вулканизированные нанокompозиты характеризуются изотропными свойствами. Кроме того, согласно данным таблицы 3, содержание гель-фракции в нанокompозитах ДВЭП составляет примерно 25–35% масс., что однозначно подтверждает сам факт протекания сшивки в полимерной матрице и получения в процессе реакционной экструзии листового изделия,

характеризующегося свойствами резины. Характерно, что сам процесс изменения в составе композиции эластомерного компонента в последовательности СКН-18 → СКН-26 → СКН-40 сопровождается образованием нанокомпозитов ДВЭП с более высокими значениями теплостойкости.

Предстояло выяснить также влияние серного вулканизирующего агента на характер изменения свойств в процессе реакционной экструзии. С этой целью в таблице 4 приводятся результаты исследования влияния времени пребывания ДВЭП в материальном цилиндре экструзионного агрегата на основные свойства листового материала. Анализируя экспериментальные данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что, в отличие от пероксидной вулканизации, серная способствует некоторому снижению прочностных показателей и частично теплостойкости нанокомпозитов ДВЭП. Это можно интерпретировать тем, что пероксидная вулканизация способствует формированию жесткой сшитой пространственной структуры по С–С связи, в то время как серная вулканизация по месту разрыва двойных связей образует гибкие связи типа С–S–S–S–С [6, 7]. Именно эта особенность вулканизированной серой гибкой межцепной связи обуславливает сравнительно низкую прочность и теплостойкость нанокомпозитов ДВЭП и в то же время некоторое возрастание относительного удлинения. И в данном случае можно заметить, что разрушающее напряжение и относительное удлинение вырубленных вдоль и поперек листового материала образцов практически мало отличаются друг от друга. Это обстоятельство также подтверждает тот факт, что вулканизированные серой нанокомпозиты ДВЭП обладают изотропными свойствами. Как было показано выше, это может быть связано с тем, что листовый материал склонен к обратимым высокоэластическим деформациям, характерным для резиноподобных материалов. Формирование у нанокомпозитов ДВЭП гель-фракции в количестве 18–25% масс. также свидетельствует об их пространственно сшитой структуре, характерной для резин.

Другая очень важная проблема заключается в том, что реакционная экструзия предусматривает возможность получения гранулированных нанокомпозитов ДВЭП, которые в последующем могут быть использованы для получения изделий методами экструзии и литья под давлением. Использование гранулированного ДВЭП расширяет возможности его практического использования в направлении получения различных типов конструкционных изделий. Однако в таком случае при использовании гранулированного материала возникает другая проблема, связанная уже со вторичной переработкой вулканизированных нанокомпозитов ДВЭП и их последующим влиянием на основные свойства – насколько это правильно и допустимо с точки зрения технологических возможностей процесса экструзии и как это обстоятельство отразится на их эксплуатационных свойствах. В литературе практически отсутствуют исследования в этой области, в связи с чем возникала необходимость повторной экструзии гранулированного ДВЭП, чтобы выяснить, насколько изменятся технологические и физико-механические свойства нанокомпозитов ДВЭП после вторичной переработки.

Таблица 5. Влияние вторичной переработки гранулированного нанокомпозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН-26 + 3,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарат цинка в материальном цилиндре на физико-механические свойства. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180°.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре, сек	Разрушающее напряжение, МПа, вдоль	Относительное удлинение, % вдоль
165	24,5	50
186	25,5	50
214	25,4	50
253	25,3	45
302	24,0	45
365	24,4	40

В таблице 5 на примере гранулированного нанокомпозита ДВЭП на основе РПП + 40% масс. СКН-26 + 3,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарата цинка вулканизированного 0,5% масс. ПД приводятся его основные свойства после вторичной экструзии. Анализируя данные, приведенные в этой таблице,

можно установить, что в результате вторичной переработки и увеличения времени нахождения нанокомпозитов ДВЭП в процессе экструзии разрушающее напряжение и относительное удлинение незначительно уменьшились в допустимых пределах. Это обстоятельство имеет большое значение, поскольку позволяет утверждать, что гранулированные нанокомпозиты ДВЭП могут быть использованы для производства изделий в процессе переработки методами экструзии и литья под давлением.

Таким образом, рассмотрены технологические особенности реакционной экструзии ДВЭП и нанокомпозитов ДВЭП на основе РПП и различных марок СКН. Показано влияние различных марок СКН, типа и концентрации иницирующей системы, температурного режима, давления экструзии и времени нахождения материала в материальном цилиндре на основные физико-механические характеристики нанокомпозитов ДВЭП. Введение инициатора и наполнителя в состав ТЭП в едином технологическом процессе обеспечивает возможность получения ДВЭП с улучшенными значениями прочности и теплостойкости. Рассмотрено влияние вторичной переработки нанокомпозитов ДВЭП методом экструзии на разрушающее напряжение и относительное удлинение. Установлено, что гранулированные нанокомпозиты ДВЭП могут вторично использоваться для получения конструкционных изделий методами литья и экструзии.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А. Динамически вулканизированные термоэластопласты на основе смеси каучуков разной полярности и полипропилена. // Вестник технологического университета, 2015, т.18, №14, с. 90–92.
- Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. Получение, переработка и свойства. М.: Наука, 2004, 173 с.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. // Пластические массы, Москва, 2016, №1–2, с. 49–57.
- Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии, 2007, №76(5), С. 492–497.
- Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Осипчик В.С. Динамически вулканизированные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. // Пластические массы, 2019, №11–12, с.30–33.
- Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Песецкий С.С. Динамически вулканизированные нанокомпозиты на основе модифицированного рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и каолина. // Композиты и наноструктуры, 2019, т.11, вып. 4(44), с.131–136.
- Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Песецкий С.С., Арзуманова Н.Б., Курбанова Р.В. Реологические свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана. // Пластические массы, 2018, №9–10, с. 52–55.
- Заикин А.Е., Бобров Г.Б. Морфология смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука перекисной вулканизации. // Химия, технология и использование полимеров, 2013, №2, с. 122–125.
- Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизированных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена. // Вестник Казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. // Материаловедение, 2019, №1, с. 3–5.
- Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей ПЭ и металлоценового этилен-пропиленового сополимера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.

Разработка и свойства алюмонаполненного полиэтилентерефталат-гликоля

Development and properties of aluminium-filled polyethyleneterephthalate-glycol

И.М. ОБИДИН^{1,2}, С.В. КОТОМИН^{1,3}

I.M. OBIDIN^{1,2}, S.V. KOTOMIN^{1,3}

¹ ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук

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

³ Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

¹ A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian Academy of Sciences

² D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

³ Bauman Moscow State Technical University

svk@ips.ac.ru

Исследованы свойства, а также переработка методами литья под давлением и 3D-печати полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г), наполненного порошком алюминия. Введение в термопласт до 5 об.% алюминия позволяет получить термопластичный композит с металлоподобным внешним видом, высокими механическими свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: наполненные термопласты, полиэтилентерефталат-гликоль, порошок алюминия, 3D-печать

The properties and processing by injection molding and 3D printing of polyethylene terephthalate glycol (PET-G) filled with aluminum powder are investigated. The introduction of up to 5 vol.% of aluminum into the thermoplastic makes it possible to obtain a thermoplastic composite with a metal-like appearance, high mechanical properties and improved performance.

Keywords: filled thermoplastics, polyethyleneterephthalate-glycol, aluminum powder, 3D-printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-42-45

В последнее время конструкционные термопласты широко используют в аддитивных технологиях, а наполненные металлическими порошками термопласты применяют для получения деталей, имеющих металлоподобный внешний вид. Рядом зарубежных фирм освоен выпуск металлонаполненных термопластов в виде прутков (филаментов) для 3D-принтеров, использующих метод послойного наплавления (варианты названия – FFF Fused Filament Fabrication или FDM, Fused Deposition Modeling). Содержание металлического порошка (напр. стали и меди) в таких материалах достигает до 50 мас.% (при объемном содержании в несколько раз ниже в соответствии с плотностью металла). Фирма ESUN (КНР), например, выпускает серию металлонаполненных термопластов для 3D-печати, в том числе полилактид марки eAl-fill, в котором содержание алюминия, по сведению от самой фирмы, составляет 25 мас.% [1]. По данным фирмы-производителя, прочностные характеристики eAl-fill снижаются на 20–30% по сравнению с ненаполненным полилактидом при одновременном росте модуля упругости на 30% и уменьшении удлинения при разрыве на 3%.

Наиболее важной и ценной особенностью металлонаполненных материалов является металлоподобный внешний вид получаемых изделий. Для придания полимерам «металлического» вида обычно достаточно вводить всего несколько процентов металла, при этом одновременно достигается и антистатический эффект. Можно также ожидать, что при наполнении порошком алюминия, вследствие легкости и мягкости этого металла, плотность полимерного материала и износ оборудования при переработке расплава будут изменяться в меньшей мере по сравнению с наполнением другими металлами или керамическими порошками.

Среди относительно новых перспективных термопластов для 3D-печати выделяется полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г), который, наряду с высокими механическими свойствами, отличается от близкого к нему по химической структуре кристаллизующегося ПЭТФ стабильной аморфной структурой, прозрачностью и практически полным отсутствием кристаллической фазы [2].

Термопласт ПЭТ-Г, впервые разработанный фирмой Истмэн Кодак (Eastman Kodak), выпускается десятки лет как в США, так и в

ряде других стран [3]. В России производство этого полимера отсутствует, но из импортного ПЭТ-Г на ряде фирм экструзией получают тонкий прутки (филамент), предназначенный для 3D-печати. Фирма Anisoprint (Россия) этот термопласт также рекомендует в технологии 3D-печати высокопрочных термопластичных композитов с использованием непрерывных углеродных армирующих нитей на принтере Composer [4]. Внешний вид изделий, полученных с использованием ПЭТ-Г на принтере такого типа, выделяется неоднородным цветом из-за прозрачности матрицы, через которую просвечивают черные слои из углеродной нити. Введение порошка алюминия в полимерную матрицу в этом случае позволит существенно улучшить внешний вид изделий, придавая им однородный металлоподобный вид. Можно также ожидать, что, благодаря мягкости алюминия, износ печатающей головки принтера будет менее интенсивным, в отличие от порошков других металлов и керамических наполнителей. Но до настоящего времени, несмотря на активное использование ПЭТ-Г в качестве материала для 3D-печати, возможность наполнения этого термопласта металлическими порошками не была изучена.

Нами исследована возможность наполнения порошком алюминия ПЭТ-Г для получения материала, пригодного для использования в технологии 3D-печати, а также изучены свойства этого материала в сравнении с алюмонаполненным полилактидом, предлагаемым зарубежным производителем.

Использовали полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г) в виде прозрачного тонкого экструдата (филамента) и полилактид (ПЛА) толщиной 1,75 мм производства Shenzhen Esun Ind.Co.

Химическая формула полимера ПЭТ-Г следующая [6]:

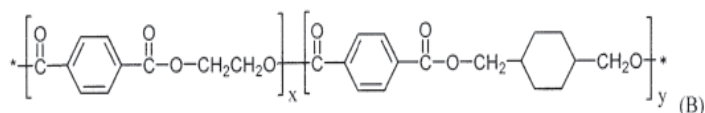


Рис. 1. Формула ПЭТ-Г.

Свойства используемых термопластов (по данным производителя) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики термопластов для 3D печати [5].

Полимер	Плотность, г/см ³	Деформационная теплоустойчивость, °C	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10мин	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости, МПа	Ударная прочность по Изоду, кДж/м ²
Полилактид (ПЛА)	1,24	56	5 (190°C)	65	8	97	3600	4
ПЭТ-Г	1,23	64	20 (250°)	49	228	68	2027	8
eAl-fill (ПЛА+Al)	1,48	52	8 (190°C)	45	5	74	4885	4

Исследовали композиции из ПЭТ-Г с добавлением порошкообразного алюминия. Использовали порошок алюминия марки ПАП-1, соответствующий ТУ 24.42.21-001-98948328-2017. Порошок представляет собой продукт серебристо-серого цвета с частицами со средним размером 24 мкм пластинчатой формы. Были выбраны концентрации металла 1, 2 и 5 об. % (что соответствовало 2,15, 4,3 и 10,3% мас).

Приготовленные в нужных пропорциях термопласт (в виде отрезков прутков из ПЭТ-Г длиной 10–15 мм) и порошок алюминия загружали в двухшнековый смеситель HAAKE Rheomix OS PTW 24/40 при температуре 220°C и перемешивали в течение 15–20 минут при скорости вращения шнеков 1 об/с. Длина вращающихся в противоположном направлении пары шнеков смесителя диаметром 65 мм составляла 150 мм. После окончания смешения расплав полученных композиций извлекали из смесительной камеры и измельчали.

Для исследования свойств полученных композиций были изготовлены образцы в виде лопаток и тонких стержней литьем под давлением, экструзией и 3D-печатью. Литье под давлением образцов проводили на лабораторной литьевой машине марки Xplore IM 12 (Нидерланды). Температура литья для ПЭТ-Г составляла 235°C, ПЛА – 230°C, а пресс-формы – 50°C. Смесь нагревали в течение пяти минут, после чего осуществлялся впрыск расплава под давлением 8 бар. Прутки из композиций для исследования термомеханических свойств на крутильном маятнике и для 3D-печати получали экструзией на одношнековом экструдере Wellzoom C (Китай) с диаметром сопла 1,75 мм. Длина шнека экструдера диаметром 12 мм составляла 195 мм. 3D печать осуществляли на 3D принтере (FFF-FDM типа) Designer X-pro производства фирмы Picaso (Россия) при температурах, рекомендуемых производителями для 3D печати – 210°C для ПЛА и 240°C для ПЭТ-Г.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре постоянного напряжения сдвига типа ИИРТ-5М в соответствии с ГОСТ 11645-73. Пористость образцов оценивали гидростатическим методом.

Прочность, относительное удлинение при разрыве, а также модуль упругости определяли по ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине ИИ140М-5-01-1 ООО «ТОЧПРИБОР-КБ» г. Иваново при скорости растяжения 1–5 мм/мин.

Реологические свойства расплавов ПЭТ-Г и металлополимерных композиций исследовали на ротационном вискозиметре фирмы TermoHAAKE Rheostress 600 в диапазоне температур от 190 до 220°C (узел плоскость–плоскость) в режиме постоянной скорости сдвига.

Термомеханические свойства полимеров в виде прутков изучали на обратном крутильном маятнике МК-3 (производства Воронежского СКБА).

На рис. 2 представлена зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от температуры.

При содержании 5 об. % порошка алюминия наблюдается наименьшее значение ПТР для всех температур, но при этом оно все равно оказывается выше, чем для ненаполненного ПЭТ-Г. Близость к линейной зависимости показателя ПТР (в логарифмических координатах) от обратной температуры для расплавов как ненаполненного ПЭТ-Г, так и всех композиций, свидетельствует об «аррениусовской» зависимости вязкости от температуры, что позволяет рассчитать энергию активации течения, которая и для ненаполненного, и для содержащего 5% Al ПЭТ-Г составляет 97 кДж/моль, что может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия наполнителя с расплавом полимера.

Повышение ПТР (и, соответственно, снижение вязкости) ПЭТ-Г наполненных композиций, вероятно, связано с термодеструкцией

полимера в расплаве. Это подтверждается и данными, полученными при изучении термостойкости расплава по изменению ПТР со временем, показанными на рис. 3.

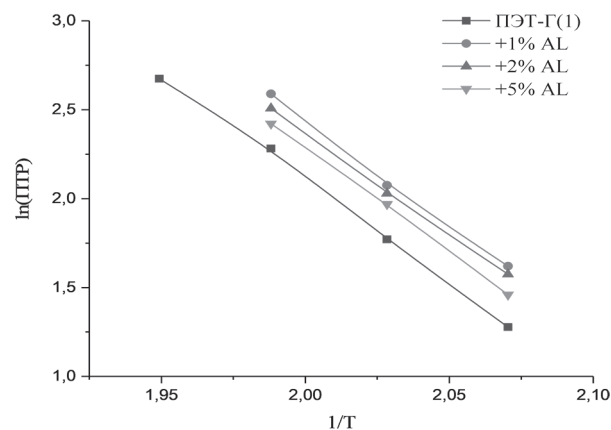
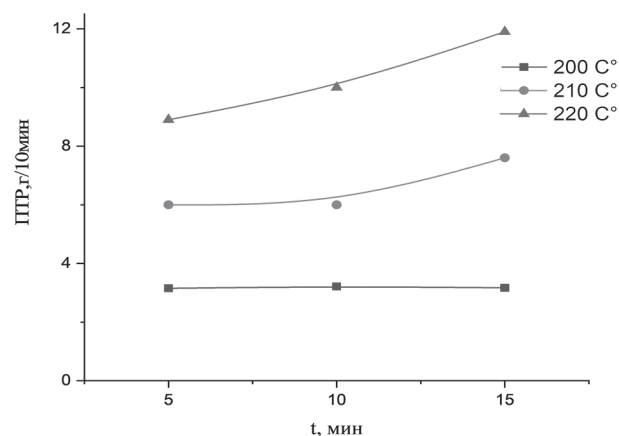


Рис. 2. Зависимость ПТР наполненного и исходного ПЭТ-Г от обратной температуры.

Рис. 3. Зависимость ПТР расплава ПЭТ-Г от времени прогрева t .

Как видно из рисунка, после прогрева расплава длительностью свыше 15 мин (соответствует времени перемешивания в смесителе) при температуре 210°C и выше наблюдается заметный рост ПТР, т.е. происходит снижение вязкости, что, вероятно, связано со снижением молекулярной массы полимера в результате термодеструкции.

Более подробное исследование реологических свойств проводилось на ротационном вискозиметре при различных скоростях сдвига, результаты которых представлены на рис. 4 и 5.

Как видно из представленных рисунков, при температуре 200°C вязкость расплава ПЭТ-Г, содержащего 5 об. % Al, при низкой скорости сдвига оказывается выше вязкости исходного ПЭТ-Г, но при повышении скорости сдвига этот показатель приближается к вязкости ненаполненного полимера. При 210°C вязкость исследованных расплавов практически совпадает, а при 220°C, даже при низкой скорости сдвига, она становится меньше вязкости исходного ПЭТ-Г во всей области изменения скоростей сдвига. Эти результаты в целом совпадают с данными и для ПТР, поскольку значение ПТР определяют при низких напряжениях сдвига. Таким образом, результаты реологических исследований в целом свидетельствуют о близости вязкости расплава ПЭТ-Г и наполненного ПЭТ-Г в условиях переработки.

Результаты термомеханических исследований образцов представлены на рис. 6. Как видно из рисунков, температура стеклования ПЭТ-Г, определенная по положению максимума декремента

затухания, составляет 65,2°С и незначительно возрастает (на 2°С) при введении до 5% Al. Таким образом, можно ожидать, что теплоустойчивость материала при введении порошка Al сохраняется на том же уровне.

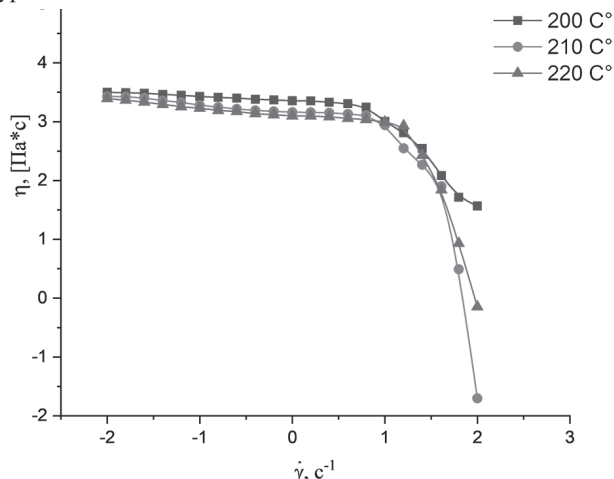


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава ПЭТ-Г от скорости сдвига.

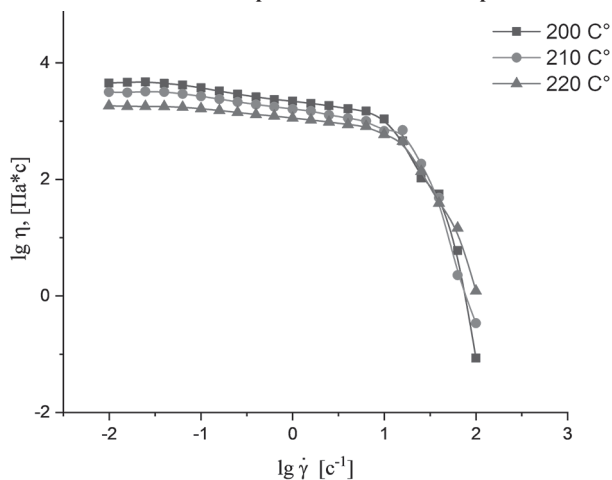


Рис. 5. Зависимость вязкости расплава ПЭТ-Г + 5% Al от скорости сдвига.

Наибольший интерес представляют механические свойства образцов наполненных термопластов, полученных при переработке различными методами.

Одной из проблем, возникающих при получении образцов методом 3D-печати, является повышенная пористость, возникающая при монолитизации (сплавлении) нитей из расплава. Пористость является характеристикой монолитности материала, существенно

влияющей на механические свойства. В таблице 2 приведена плотность и пористость образцов из ПЭТ-Г, полученных литьем под давлением и в различных условиях 3D-печати.

Таблица 2. Плотность и пористость образцов лопаток***.

Материал и условия получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %
ПЭТ-Г*	1,26	0
ПЭТ-Г	1,22	4,1
ПЭТ-Г **	1,25	1,3
ПЛА	1,17	6,1
ПЭТ-Г + 1%Al	1,03	20
ПЭТ-Г + 5%Al	1,15	14

* литье под давлением; ** диаметр сопла головки 0,1 мм, в остальных случаях – 0,25 мм; *** разброс показателей 10–15%.

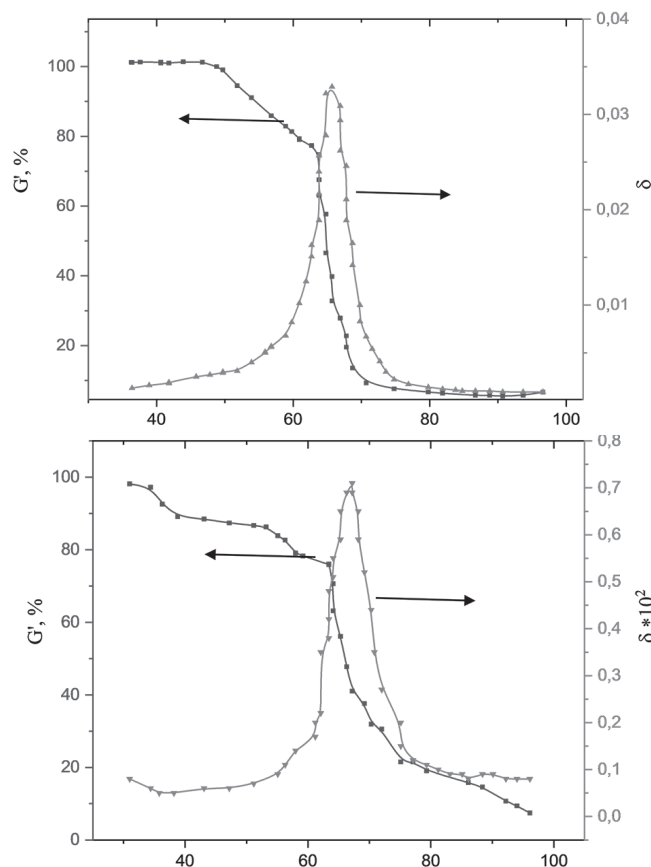


Рис. 6. Зависимость относительной жесткости G' и декремента затухания δ для ПЭТ-Г (а) и ПЭТ-Г + 5% Al (б) от температуры.

Таблица 3. Механические свойства при растяжении лопаток, полученных литьем под давлением*.

Материал и содержание Al в об.%	Предел прочности при разрыве, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, МПа
ПЭТ-Г	35	62	370	2800
ПЭТ-Г + 1% Al	36	60	335	2900
ПЭТ-Г + 2% Al	34	59	74	2900
ПЭТ-Г + 5% Al	59	59	13	3200
ПЛА + 0% Al	—	62	25	4150
ПЛА + 1% Al	—	60	17	4300
ПЛА + 2% Al	—	56	13	4500
ПЛА + 5% Al	—	57	12	5100
eSun Al-fill (ПЛА)	—	39	25	4850

* Разброс показателей в пределах 10–15%.

Таблица 4. Механические свойства образцов при растяжении, полученных 3D-печатью из ПЭТ-Г и ПЛА, наполненных алюминием*.

Материал и содержание алюминия	Предел текучести, МПа	Удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, E, МПа
ПЭТ-Г	51	25	1200
ПЭТ-Г+1%Al	39	18	1360
ПЭТ-Г+5%Al	30	14	1360
eAl-fill (ПЛА)	24	23	2030
ПЛА	43	15	2240

* Разброс показателей в пределах 10–15%.

Как видно из таблицы 2, более тонкая нить экструдата, формируемая в печатающей головке, обеспечивает большую плотность и меньшую пористость образцов при печати, но в любом случае пористость при 3D-печати оказывается выше, чем при получении образцов литьем под давлением. Для образцов, полученных методом 3D-печати из алюмонаполненного ПЭТ-Г, характерны также высокая пористость и более грубая поверхность, что, возможно, связано с отжимом агломерированных частиц наполнителя на выходе струи расплава из сопла 3D-принтера. При использовании печатающей головки с тонким каналом, с другой стороны, иногда наблюдались сложности при переработке наполненного пластика в связи с засорением канала крупными агломератами наполнителя. Механические свойства образцов, полученных литьем под давлением, представлены в таблице 3, а полученных 3D-печатью – в таблице 4.

Представленные данные свидетельствуют о том, что модуль упругости литьевых образцов из разработанного алюмонаполненного ПЭТ-Г несколько превышает уровень для ненаполненных пластиков, при одновременном сохранении прочности, которая существенно превышает прочность выпускаемого за рубежом алюмо-наполненного полилактида. Механические свойства образцов, полученных 3D печатью, оказались по прочности ниже на 15–20%, а по модулю упругости – в два раза ниже, чем у полученных литьем под давлением, что объясняется их высокой пористостью. Это снижение не является критичным для большинства областей применения, где металлоподобный внешний вид имеет определяющее значение.

Таким образом, разработан новый полимерный термопластичный композит – алюмонаполненный полиэтилентерефталат-гликоль, пригодный для получения изделий методами литья под давлением и экструзией, а также для 3D-печати изделий, обладающий высокими механическими свойствами и металлоподобным внешним видом.

Размер канала сопла печатающей головки 3D принтера, определяющий толщину струи при формировании слоя детали, оказывает существенное влияние на свойства изделий, получаемых 3D-печатью. При использовании более тонких каналов обеспечивается меньшая пористость и более высокая прочность при печати ненаполненного пластика, но при этом возможны затруднения при переработке металлонаполненного материала.

Образцы, полученные 3D-печатью наполненного порошком алюминия до 5 об.% полиэтилентерефталатгликоля, превосходят в 1,5 раза по прочностным свойствам выпускаемый за рубежом алюмо-наполненный полилактид, содержащий существенно больше металла. Образцы из разработанного материала после полировки приобретают серебристо-блестящий цвет.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН»,

Литература

1. Safety data sheet [Электронный ресурс]: SDS Number: YS3D116003 / Shenzhen Esun Industrial Co., Ltd. – Shenzhen, China: 2017. – // URL: http://www.esun3d.net/UploadFiles/Download/MSDS_eSUN%E6%98%93%E7%94%9F_%20eA1-fill%20%E7%BC%88%E9%93%9D%E7%BA%BF%E6%9D%90.pdf (дата обращения: 08.12.2020).
2. Шевлик Н.В., Строгонова С.С., Тычинская Л.Ю., Коваль В.Н., Щербина Л.А. Синтез и свойства аморфного светопрозрачного С-ПЭТ [Текст] // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – №3. Т. 2 – С. 35–46.
3. Turner, S.R. Amorphous and crystalline polyesters based on 1, 4-cyclohexanenedimethanol / S.R. Turner., R.W. Seymour, J.R. Dombroski // Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / ed. J. Scheirs, T.E. Long – John Wiley and Sons, Ltd., 2003. – P. 267–292.
4. Adumitroaie A. Novel Continuous Fiber Bi-Matrix Composite 3D Printing Technology / Adumitroaie A., Antonov F., Khaziev A., Azarov A., Golubev M., Vasiliev V. // Materials 2019, 12, 3011; doi:10.3390/ma12183011.
5. Product presentation [Электронный ресурс]: 3D printing filament / Shenzhen Esun Industrial Co., Ltd. – Shenzhen, China: 2016. – // URL: <https://www.intservo.com/pages/about-us> (дата обращения: 08.12.2020).
6. Physical properties of PETG [Электронный ресурс]: CAS Number: 25640-14-6// URL: <https://www.filaments.directory/en/plastics/petg> (дата обращения: 08.12.2020).

Влияние условий переработки полипропилена на его термические и физико-механические характеристики

Influence of polypropylene processing conditions on its thermal, physical and mechanical characteristics

*A.P. САДРИТДИНОВ¹, А.Б. ГЛАЗЫРИН¹, А.А. ПСЯНЧИН¹,
Е.М. ЗАХАРОВА^{1,2}, А.Г. ХУСНУЛЛИН¹, В.П. ЗАХАРОВ¹*

*A.R. SADRIDINOV¹, A.B. GLAZYRIN¹, A.A. PSYANCHIN¹,
E.M. ZAKHAROVA^{1,2}, A.G. KHUSNULLIN¹, V.P. ZAKHAROV¹*

¹ Башкирский государственный университет

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Российская Федерация, Республика Башкортостан, Уфа

¹ Bashkir State University

² Ufa Institute of Chemistry UFIC RAS

Russian Federation, Republic of Bashkortostan, Ufa

aynur.sadritdinov@mail.ru

В работе изучено влияние способа и числа циклов переработки полипропилена на его термические и физико-механические свойства. Показано, что, независимо от способа переработки, термостабильность полипропилена, выраженная температурой начала разложения, снижается, повышается содержание термически стойких соединений, снижается степень кристалличности полимера на 5,6–6,5%. С увеличением числа циклов «нагрев-охлаждение», моделирующих кратность переработки термопластичного полипропилена, происходит снижение температуры начала разложения с 211°C до 166°C, уменьшение массы образца в результате его частичного разложения, снижается температура плавления с 166°C до 158°C, уменьшается степень кристалличности полимера. С увеличением числа циклов переработки полипропилена методом компаундирования в смесительной камере пластогrafa наблюдается рост нагрузки на вращение шнеков в процессе пластикации и текучести расплава, при этом для пластмассового образца последовательно снижается прочность и удлинение при разрыве.

Ключевые слова: полипропилен, физико-механические свойства, термостабильность, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

The effect of the method and the number of processing cycles on polypropylene thermal and physical-mechanical properties is studied. It is shown that, regardless of the processing method, the thermal stability of polypropylene, expressed by the temperature of the onset of decomposition, decreases, the content of thermally stable compounds increases, and the degree of crystallinity of the polymer decreases by 5.6–6.5%. With an increase in the number of heating-cooling cycles simulating the multiplicity of thermoplastic polypropylene processing, the temperature of the onset of decomposition decreases from 211°C to 166°C, the mass of the sample decreases due to its partial decomposition, the melting point decreases from 166°C to 158°C, the degree of crystallinity of the polymer decreases. With an increase in the number of polypropylene processing cycles by compounding in the mixing chamber of the plastograph, an increase in the load on the rotation of the screws during plasticization and in the melt flow is observed, while the strength and elongation at break of the plastic sample consistently decrease..

Keywords: polypropylene, physical and mechanical properties, thermal stability, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-46-49

Полипропилен используется для производства широкого спектра полимерных изделий: медицинских материалов, бутылок, пищевых контейнеров, трубопроводов, резервуаров для химикатов и т.д. Это недорогой материал, обладающий хорошей перерабатываемостью и высокими механическими свойствами. Как следствие, пластмассовые изделия из полипропилена, вышедшие из эксплуатации, являются одной из самых значительных составляющих в коммунальных отходах, а высокая инертность к факторам внешней среды обуславливают серьезные проблемы для экологии [1–3].

Переработка полипропилена имеет большой потенциал, потому что большая часть продукции из него производится без наполнителей. Но его деградация в процессе эксплуатации и переработки влияет на свойства производимых пластмассовых изделий [4].

Повторная переработка требует особого внимания к параметрам технологического режима в связи с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства вследствие протекания деструктивных процессов [5]. При изготовлении изделий методом экструзии в полимерах протекают в основном физические процессы, например, переход полимера из одного физического или фазового состояния в другое. К химическим процессам, протекающим при экструзии, относятся термическая и механическая деструкция полимеров, обусловленная высокими температурами и большими сдвиговыми напряжениями, возникающими при течении расплава в рабочих узлах экструдера и формирующей головки [6, 7]. Физико-химические параметры литья под давлением аналогичны показателям, характерным для экструзии, однако имеются и некоторые

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа полипропилена, подвергнутого различным способам переработки.

Способ переработки	Летучие, %	T_n , °C	T_1 , °C	T_5 , °C	Остаток при температуре, %		$T_{max}(ДТГ)$, °C	
					400°C	600°C	1	2
Исходный	0,4	235	254	269	4,5	1,8	320	454
Литье под давлением	0,7	225	244	260	5,8	1,8	318	472
Экструзия	0,6	227	249	264	6,1	2,7	326	459
Компаундирование	0,5	211	243	262	5,4	2,4	349	443

принципиальные отличия. Так, процесс формования происходит в короткое время, поэтому расплав впрыскивается в форму (течет) с очень большой скоростью, что, естественно, приводит к дополнительному его разогреву [8, 9]. В связи с этим в процессе вторичной переработки (рециклинга) полимеров оценка перерабатываемости материалов позволяет оценить возможное число циклов их переработки [10].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния способа и числа циклов переработки полипропилена на его термические и физико-механические свойства.

Для решения поставленной цели варьировали способ переработки полипропилена:

1) литье под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P при температурах по зонам 235°C, 230°C, 220°C, давлении впрыска 30 bar, скорости впрыска 30%, усилении смыкания 35 bar;

2) экструзия на двухшнековом экструдере Haake PolyLab OS, диаметр шнеков 16 мм, длина шнеков $L/D = 40$, температура рабочих зон от 180 до 190°C, скорость вращения шнеков 35 об/мин;

3) компаундирование в смесительной камере лабораторной станции (плагстограф) Plastograph EC (Brabender) при температуре 180°C, скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин при нагрузке 200 Н.

Для анализа образцов полимерных композитов использовали методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования полимерных образцов проводили при следующих условиях:

ТГА – интервал температур 25–600°C, динамический режим – скорость нагрева 5 град/мин, среда – воздух, прибор TGA-DSC (Mettler Toledo, Швейцария);

ДСК – интервал температур 40–200°C, динамический режим – скорость нагрева/охлаждения 10 град/мин, среда – воздух, прибор DSC-1 (Mettler Toledo, Швейцария).

Для оценки термической устойчивости полимеров в работе использовали следующие характеристики: T_n – температура начала разложения полимера, соответствует началу снижения массы образца при нагревании; T_1 , T_5 – температуры, соответствующие разложению полимера на 1% и 5% от первоначального значения массы; остаток после нагрева образца до температур 400°C и 600°C – параметры, которые использовались для характеристики процесса деструкции полимера и оценки наличия в полимере термически устойчивых примесей или добавок; $T_{пл}$, $T_{кр}$ – температуры плавления и кристаллизации полимерной фазы, соответствуют максимуму пика на кривой ДСК; $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$ – энтальпии плавления и кристаллизации полимера.

Степень кристалличности полимера χ рассчитывали по формуле: $\chi = (\Delta H_i / \Delta H_0) \times 100\%$, где ΔH_i – удельная теплота плавления в расчете на содержание (i) полимера в образце; $\Delta H_0 = -147$ Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического полипропилена. За содержание полимера (i) в исследуемых образцах принимали массовую долю продукта, разложившегося при нагреве образца до 600°C.

Деформационно-прочностные свойства полипропилена определяли на прессованных образцах материала толщиной 1 мм. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе Auto MH-NE фирмы Carver при 210°C и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 минут. Физико-механические свойства полимеров при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине Shimadzu AGS-X при температуре 20°C и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин.

Использовался ПП 350 Мастербач белый 22 (вторичный ПП, аналог гомополимеру первичному ПП 350 FF/3 Сибур). Исследуемые образцы полипропилена, подвергнутые различным способам

переработки, имеют достаточно высокие значения температуры начала разложения $T_n = 211–235^\circ\text{C}$ (табл. 1). Независимо от способа переработки термостабильность полипропилена, характеризующая температурой начала разложения, снижается. В ряду способов переработки полипропилена экструзия – литье под давлением – компаундирование температура T_n последовательно снижается на 8, 10 и 24°C соответственно. Аналогичным образом уменьшается и температура T_1 , соответствующая снижению массы образца на 1% – на 5, 10 и 11°C по сравнению с исходным полипропиленом. Переработка полипропилена сопровождается также снижением температуры T_5 в среднем на 7°C (табл. 1). Наличие деструктивных процессов на стадии переработки полипропилена определяет некоторое увеличение содержания в полимере летучих компонентов: с 0,4% для исходного образца до 0,7% для продукта, полученного в результате переработки литьем под давлением (табл. 1).

Согласно полученным термограммам, процесс разложения полимерных продуктов включает две основные стадии:

1-я стадия соответствует интервалу температур от T_n до 400°C; на этой стадии происходит существенное (на 92–97%) снижение массы полимера;

2-я стадия соответствует интервалу температур 400–540°C, на этой стадии масса полимера снижается на 3–7%.

На дифференциальных кривых (ДТГ) изменения массы полимерных продуктов указанным стадиям соответствуют два максимума, характеризующие наибольшую скорость разложения полимера на каждой стадии. Значения этих параметров для изученных полимеров находятся в интервале: $T_{max,1} = 318–349^\circ\text{C}$ и $T_{max,2} = 443–472^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Видно, что переработка полипропилена методом литья под давлением несущественно влияет на температуру $T_{max,1}$ и, следовательно, на скорость разложения полимера на 1-й стадии. Однако после экструзии и компаундирования в плагстографе значения параметра $T_{max,1}$ заметно увеличиваются – на 6 и 29°C, соответственно. По-видимому, в результате длительного нахождения полимера в камере смешения плагстографа происходит частичное сшивание макромолекул полипропилена, что и приводит к смещению процесса разложения полимера в область более высоких температур.

Следует отметить, что полипропилен, подвергнутый переработке различными способами, характеризуется более высоким содержанием остатка после нагрева до температур 400°C и 600°C по сравнению с исходным продуктом (таблица 1). Последнее, вероятно, также следует связывать с протеканием термоокислительных процессов и сшиванием макроцепей полимера. Наибольшее содержание остатка наблюдается для полипропилена, подвергнутого переработке методом экструзии (таблица 1).

Результаты ДСК-анализа показали, что изученные образцы полимеров имеют близкие значения температур плавления $T_{пл}$ (166,0–170,2°C) и кристаллизации $T_{кр}$ (116,0–116,8°C) (табл. 2). Указанные значения температур близки к соответствующим значениям для исходного полимера ($T_{пл} = 168,8^\circ\text{C}$; $T_{кр} = 116,7^\circ\text{C}$). Более низкую температуру плавления (166,0°C) по сравнению с другими имеет образец, полученный после компаундирования в плагстографе.

Таблица 2. Результаты ДСК-анализа образцов полипропилена, подвергнутого различным способам переработки.

Способ переработки	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	χ , %
Исходный	168,8	-90,2	116,7	106,7	62,5
Литье под давлением	170,2	-82,1	116,0	97,5	56,9
Экструзия	167,8	-80,4	116,8	105,3	56,2
Компаундирование	166,0	-80,4	116,2	102,1	56,0

Установлено, что переработка полипропилена заметно влияет на структурные характеристики полимера. Так, образец, полученный после переработки методом компаундирования в пластографе, отличается от исходного полипропилена более низкими значениями энтальпии плавления (на 9,8 Дж/г) и кристаллизации (на 4,6 Дж/г) (табл. 2). Переработка полипропилена различными способами приводит к уменьшению степени кристалличности полимера на 5,6–6,5%, при этом наибольшее снижение χ происходит в процессе компаундирования в камере смешения пластографа.

Методом ТГА изучено термическое поведение образцов полипропилена при нагреве-охлаждении, осуществляемом по циклической схеме, имитирующей циклы переработки термопластичного полимера. Эксперименты проводили при постоянной скорости нагрева/охлаждения 5 град/мин в следующем режиме: нагрев от 25 до 210°C – температуры, соответствующей переработке полипропилена (т.е. выше $T_{пл}$ полимера на 40–45°C); охлаждение полимера от 210 до 25°C. По данной схеме проведено 4 цикла нагрев-охлаждение полипропилена. В качестве исходного образца использовали полипропилен, подвергнутый однократной переработке методом компаундирования в пластографе.

Таблица 3. Влияние циклов «нагрев-охлаждение» полипропилена на его термические характеристики.

Количество циклов	T_n , °C	Масса образца, %	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
0	211	100,0	166	-80,4
1	—	96,9	165	-68,5
2	185	95,7	163	-62,5
3	175	94,1	161	-59,6
4	166	92,2	158	-20,8

Из полученных результатов (табл. 3) следует, что с увеличением числа циклов нагрев-охлаждение происходят следующие изменения свойств полимерного продукта:

- заметно снижается термическая устойчивость полимера, в частности, температура начала разложения T_n полипропилена после четырех циклов уменьшилась с 211°C до 166°C;
- уменьшается масса полимерного образца в результате его частичного разложения – после четырех циклов снижение массы полимера составило 8%;
- снижается температура плавления полимера с 166°C до 158°C;
- уменьшается значение энтальпии плавления кристаллической фазы, что свидетельствует о снижении степени кристалличности полимера; особенно существенное (в 2,9 раза) уменьшение параметра $\Delta H_{пл}$ произошло после 4-го цикла нагрева.

В результате многократного нагрева образец приобретает желтоватый оттенок, наблюдалось снижение его твердости и прочности. Полипропилен после четырех циклов переработки превратился из полукристаллического полимера в аморфный продукт и представлял собой пластичную (пластилинотипную) массу.

Термоокислительная деструкция полипропилена, наблюдаемая при нагреве его до температуры выше $T_{пл}$, даже в отсутствии механических напряжений приводит к существенному снижению термостабильности полимера, уменьшению степени его кристалличности и, как следствие, к ухудшению механических свойств. После четырех циклов нагрев-охлаждение происходит практически полная потеря полимером эксплуатационных свойств и работоспособности.

Изучено изменение физико-механических характеристик образцов полипропилена при их многократной (3 цикла) переработке в пластографе при температуре 180°C в присутствии механических воздействий. Установлено, что изменения термических характеристик полипропилена, выявленные методами термического анализа при циклическом нагреве-охлаждении, коррелируют с изменениями физико-механических характеристик полимера, наблюдаемыми при его переработке в пластографе.

С увеличением циклов переработки при компаундировании в пластографе происходит увеличение максимального крутящего момента в процессе пластикации полипропилена более чем в 2 раза – с 40 до 86,8 Н·м, что, очевидно, связано с частичным сшиванием полимерных цепей (рис. 1).

В то же время минимальный крутящий момент, коррелирующий с вязкостью расплава полимера, снижается по мере увеличения крат-

ности переработки с 6,3 до 1,2 Н·м. Последнее может быть связано со снижением молекулярной массы полимера вследствие деструктивных процессов, наблюдаемых при переработке полипропилена при повышенных температурах в присутствии механических воздействий.

С ростом числа циклов переработки в пластографе закономерно ухудшаются такие важные эксплуатационные характеристики полимера, как прочность и удлинение при разрыве (рис. 2). Так, с увеличением числа циклов переработки при компаундировании в пластографе наблюдалось уменьшение прочности при разрыве образцов полипропилена с 26,0 до 20,9 МПа. Одновременно, по мере увеличения кратности переработки полипропилена, происходило снижение разрывного удлинения с 16,0 до 7,2%, т.е. в 2,2 раза (рис. 2). Полипропилен после трех циклов переработки в пластографе характеризуется заметно более низким комплексом свойств по сравнению с исходным полимером, что существенно ограничивает возможности его практического использования для производства материалов и изделий.

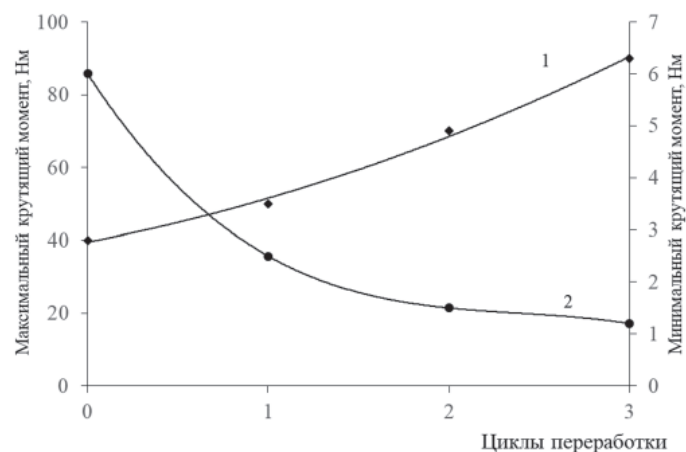


Рис. 1. Зависимость максимального (1) и минимального (2) крутящего момента в камере смешения пластографа от числа циклов переработки.

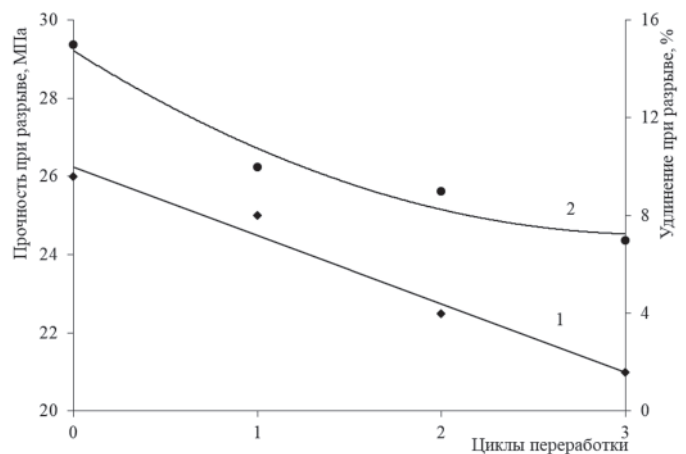


Рис. 2. Зависимость прочности (1) и удлинения (2) при разрыве от числа циклов переработки.

Выводы

Независимо от способа переработки (литье под давлением, экструзия, компаундирование), термостабильность полипропилена, выраженной температурой начала разложения, снижается, повышается содержание термически стойких соединений при нагреве до 600°C, уменьшается степень кристалличности полимера на 5,6–6,5%.

С увеличением числа циклов «нагрев-охлаждение», моделирующих кратность переработки термопластичного полипропилена, происходит снижение температуры начала разложения с 211°C до 166°C, массы полимерного образца, температуры плавления с 166°C до 158°C, энтальпии плавления кристаллической фазы и степени кристалличности полимера.

С увеличением числа циклов переработки полипропилена методом компаундирования в смесительной камере пластографа, при котором происходит совместное влияние на полимер высокой температуры и механического воздействия, наблюдается рост нагрузки на вращение шнеков в процессе пластикации и текучести

расплава. При этом для пластмассового образца последовательно снижается прочность и удлинение при разрыве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087.

Литература

1. Asad N., Tariq Y., Atif I. Thermo-Oxidative Degradation Behavior of Recycled Polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. V. 119, №6, pp. 3315–3320.
2. Camargo R.V., Saron C. Mechanical–Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene Waste with Polypropylene// *Journal of Polymers and the Environment*. 2020. V. 28, №3, pp. 794–802.
3. Salikhov R.B., Bazunova M.V., Bazunova A.A., Salikhov T.R., Zakharov V.P. Study of thermal properties of biodegradable composite materials based on recycled polypropylene // *Letters on Materials* 8 (4), 2018. pp. 512–515.
4. Canopoli L., Coulon F., Wagland S.T. Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill// *Science of the Total Environment*. 2020. V. 698, paper №134125.
5. Tapper R.J., Longana M.L., Yu H., Hamerton I., Potter K.D. Development of a closed-loop recycling process for highly aligned discontinuous carbon fibre thermoplastic composites// *ECCM 2018 - 18th European Conference on Composite Materials*. 2020.
6. Spoerk M., Arbeiter F., Raguz I., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Mechanical recyclability of polypropylene composites produced by material extrusion-based additive manufacturing // *Polymers*. 2019. V. 11, №8, paper №1318.
7. Silva Barbosa Ferreira E., Ó Pereira C.H., Araújo E.M., Bezerra E.B., Siqueira D.D., Wellen R.M.R. Properties and morphology of polypropylene/big bags compounds // *Materials Research*. 2019. V. 22, paper №20180850.
8. Hansen B., Borsoi C., Dahlem Júnior M.A., Catto A.L. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler // *Industrial Crops and Products*. 2019. V. 140, paper №111696.
9. Lazdin R.Y., Zakharov V.P., Shurshina A.S., Kulish E.I. Assessment of rheological behavior of secondary polymeric raw materials in the conditions corresponding to processing of polymers by method of extrusion and injection molding // *Letters on Materials* 9 (1), 2019. pp. 70–74.
10. Stoian S.A., Gabor A.R., Albu A.-M., Nicolae C.A., Raditoiu V., Pănaiteanu D.M. Recycled polypropylene with improved thermal stability and melt processability // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 138. №4, pp. 2469–2480.

**Исследование гликолиза полиэтилентерефталата
смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров**
**Study of polyethylene terephthalate glycolysis
with a mixture of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and its oligomers**

К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС

K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS

МИРЭА – Российский Технологический Университет

MIREA – Russian Technological University, Moscow

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе исследован гликолиз вторичного полиэтилентерефталата при одновременном растворении и разложении смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. Показана высокая эффективность процесса. Для агента гликолиза, содержащего 75% масс. бис(2-гидроксиэтил) терефталата и 25% масс. димера и олигомеров, оптимальным является мольное отношение звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 5:1. Процесс может быть взят за основу производительной и экономически выгодной технологии химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата. Предложена формула расчета конверсии по бис(2-гидроксиэтил) терефталату с учётом присутствия в нём олигомеров.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, гликолиз, утилизация отходов, сложные олигоэфиры, реакционноспособные олигомеры

In this work, glycolysis of post-consumer polyethylene terephthalate with simultaneous dissolution and decomposition with a mixture of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and its oligomers is studied. High efficiency of this process was shown. For the glycolysis agent containing 75 wt% bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and 25 wt% dimer and oligomers, the optimal molar ratio of the glycolysis agent units to the polyethylene terephthalate units is 5:1. On the basis of the process, a productive and cost-effective technology can be developed for the chemical destruction of post-consumer polyethylene terephthalate. A formula for calculating the bis(2-hydroxyethyl) terephthalate conversion taking into account the presence of oligomers in it is proposed.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, glycolysis, recycling, oligoesters, reactive oligomers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из наиболее широко используемых полимеров в мире. Актуальной задачей защиты окружающей среды является утилизация его отходов. Так, отходы вторичного полиэтилентерефталата могут быть направленно деструктированы в ходе процессов гликолиза до мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата (БГЭТ) или олигомеров с концевыми гидроксильными группами [1]. Такие олигомеры возможно применить как при получении новых полимерных материалов, так и для дальнейшего гликолиза до мономера.

Олигоэфиры могут быть получены традиционным гетерофазным гликолизом частиц ПЭТ [2] или гомофазной деструкцией по способу растворения-разложения [1, 3]. В работе [1] олигомеры получены гликолизом пластин вторичного ПЭТ при растворении в диметилсульфоксиде. Однако такой способ обладает значительными недостатками: необходимость регенерации растворителя, загрязнение гликолизата продуктами его деструкции, пожароопасность.

Перспективным может быть использование в качестве агентов гликолиза веществ, которые одновременно являются растворителями ПЭТ, имеют концевые гидроксильные группы и не требуют отдельных стадий выделения. Очевидно, что именно к таким веществам относят полностью совместимые с ПЭТ бис(2-гидроксиэтил) терефталат или олигомеры. В литературе данных о подобных процессах представлено мало. Растворение ПЭТ в его олигомерах предложено как часть процесса из патента [4]. В патенте [5] заявлен способ гликолиза, при котором на первой стадии ПЭТ и этиленгликоль растворяют в возвратном потоке гликолизата. В работе [6] используют деструкцию ПЭТ при помощи БГЭТ как препаративный метод получения олигомеров. Авторы заявляют, что до публикации статьи никто не использовал бис(2-гидроксиэтил) терефталат в качестве диола для гликолиза. Ни в одном из вышеупомянутых источников не описано протекание процесса.

Поэтому целью работы является исследование деструкции полиэтилентерефталата под действием агента гликолиза (смеси мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата и олигомеров). В работе гликолиз проводили по способу одновременного растворения и разложения, описанному в статье [1]. Смесь мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата и олигомеров выбрана агентом гликолиза для простоты организации рецикла на производстве в случае дальнейшей стадии более глубокого гликолиза олигомеров этиленгликолем. В качестве катализатора во всех процессах использован ацетат цинка (Sigma Aldrich) [7].

Сначала получали агент гликолиза. Для его получения проводили гетерофазный гликолиз вторичного полиэтилентерефталата этиленгликолем. В качестве объекта гликолиза использовали порошок вторичного ПЭТ, этиленгликоль был предварительно очищен вакуумной перегонкой.

Гликолиз проводили в колбе 250 мл с обратным холодильником. Температуру реакционной смеси поддерживали около 190°C. На 100 массовых частей (м.ч.) ПЭТ рецептура включала 250 м.ч. этиленгликоля и 2,28 м.ч. двухводного ацетата цинка. Реакцию проводили до полной конверсии по полиэтилентерефталату. Процесс останавливали после визуального исчезновения дисперсной фазы. Избыток этиленгликоля удаляли отгонкой из реакционной смеси при 190°C под вакуумом.

Для оценки состава гликолизата отбирали образец и проводили выщелачивание БГЭТ водой при температуре 60°C, после чего раствор выпаривали, а рафинат сушили при температуре 100°C до достижения постоянной массы. Показано, что нерастворимые продукты (димер, олигомеры) составляют 25% масс. образца, остальную часть составляют растворимые продукты (БГЭТ, ацетат цинка, остаточный этиленгликоль).

Гликолизат исследовали методом ДСК на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH Gerätebau GmbH). Кривая ДСК для агента

гликолиза (рис. 1) соответствует кривой в работе [8], но при этом разительно отличается от типичных кривых [1, 9]. Отличие объяснено тем, что в исследованиях [1, 9] проведена перекристаллизация смеси мономера и олигомеров водой, поэтому образцы представляют собой смесь их порошков. В этой работе и статье [8] образцы являются «замороженными» растворами олигомеров в мономере, поэтому причиной такого вида кривой ДСК является криоскопический эффект. Этим же эффектом можно объяснить смещение пика, соответствующего БГЭТ в перекристаллизованной смеси мономера и олигомеров, относительно пика плавления для чистого БГЭТ в исследовании [1].

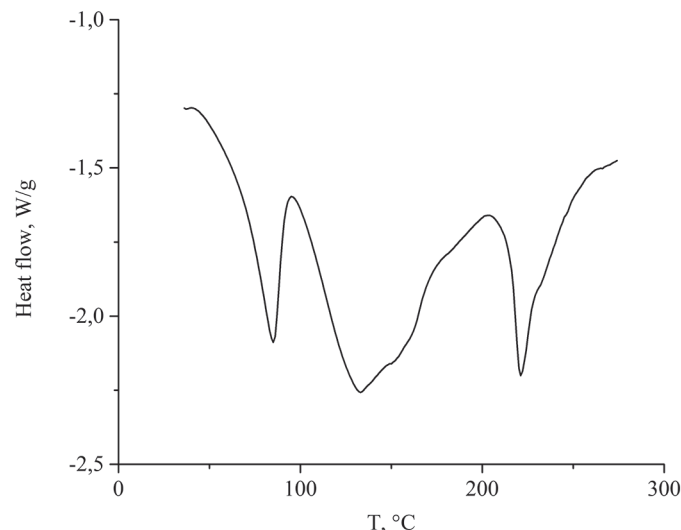


Рис. 1. Кривая ДСК для полученного агента гликолиза, инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

Далее проводили гликолиз вторичного полиэтилентерефталата действием полученного агента гликолиза. В качестве объекта гликолиза использовали подготовленный ПЭТ-флекс, соответствующий основным техническим требованиям [10].

Реакцию проводили при мольном отношении числа звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 3:1, 5:1 и 7:1. Количество звеньев ПЭТ и олигомерной части агента гликолиза рассчитывали без учёта концевых групп. Дополнительно вводили катализатор двухводный ацетат цинка в количестве 2% мол. от количества звеньев вторичного ПЭТ. Каждую реакцию проводили в колбе 250 мл с обратным холодильником при температуре 190°C в течение 2,5 часов. Ведение реакции при температуре ниже температуры кипения этиленгликоля позволяет сместить равновесие конденсации с выделением этиленгликоля в сторону реагентов без использования автоклава. Отсчёт времени начинали с момента введения ПЭТ-флекса в предварительно подготовленный расплав БГЭТ.

Состав продуктов подтверждён методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer). Положение пиков на ИК-Фурье спектре (рис. 2) соответствует литературным данным [11]. Изменение соотношений высот пиков 3446 см⁻¹ (концевые гидроксильные группы) и 1713 см⁻¹ (сложноэфирные группы в цепи) для разных образцов соответствует теоретическим ожиданиям.

Продуктами гликолиза могут являться исключительно димер и олигомеры. Бис(2-гидроксиэтил) терефталат присутствует только в агенте гликолиза, и можно наблюдать уменьшение его количества в ходе реакции. Конверсия по фазе ПЭТ [2] достигает 100% в течение 2 часов для всех образцов. Степень превращения по сложноэфирным группам соответствует степени превращения по БГЭТ, которую можно рассчитать по увеличению массы нерастворимой части образца. Выщелачивание образцов проводили аналогично выщелачиванию при исследовании агента гликолиза. Расчёт проводили по модифицированной формуле, предложенной на основе различных формул для более простых систем из работ [3, 6, 7, 8]. Реакциями с олигомерами в расчётах пренебрегли, но учитывали их присутствие в нерастворимой части образца. Конверсия равна отношению фактического прироста массы образца к теоретическому приросту при полной конверсии 100% (деструкция ПЭТ до димера):

$$K = \frac{m_{\text{нр.обр.}} - (\omega_{\text{ПЭТ0}} + \omega_{\text{нр.а.г.}} - \omega_{\text{ПЭТ0}} \cdot \omega_{\text{нр.а.г.}}) \cdot m_{\text{обр.}}}{\frac{M_{\text{зв.ПЭТ}} + M_{\text{БГЭТ}}}{M_{\text{зв.ПЭТ}}} \cdot m_{\text{обр.}} \cdot \omega_{\text{ПЭТ0}}} \cdot 100\%,$$

где K – конверсия по БГЭТ, %; $m_{\text{нр.обр.}}$ – масса нерастворимой части образца после выщелачивания, г; $m_{\text{обр.}}$ – начальная масса образца до выщелачивания, г; $\omega_{\text{ПЭТ0}}$ – доля вторичного ПЭТ в изначальной реакционной смеси; $\omega_{\text{нр.а.г.}}$ – доля нерастворимого продукта в агенте гликолиза; $M_{\text{зв.ПЭТ}}$ – молярная масса звена ПЭТ без учёта функциональных групп, 192,17 г/моль; $M_{\text{БГЭТ}}$ – молярная масса бис(2-гидроксиэтил) терефталата, 254,24 г/моль.

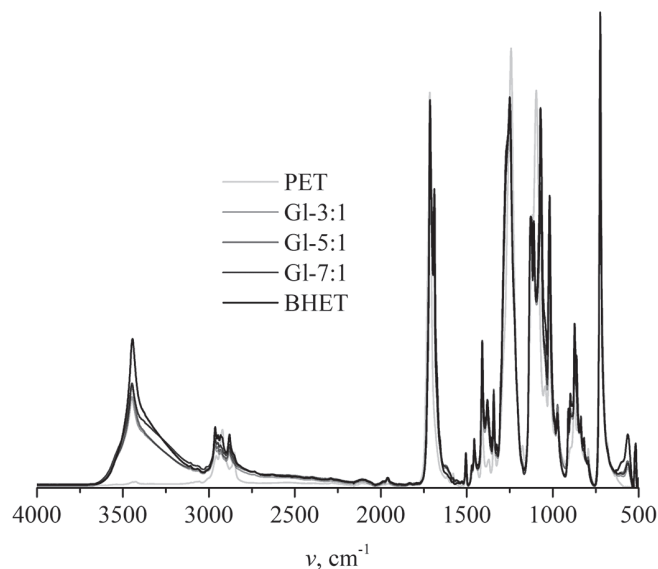


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов ПЭТ (вторичный полиэтилентерефталат), GI-3:1 (гликолизат при мольном отношении звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 3:1), GI-5:1 (при отношении 5:1), GI-7:1 (при отношении 7:1), BHET (используемый агент гликолиза).

Зависимость рассчитанной конверсии от соотношения звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата приведена на рис. 3.

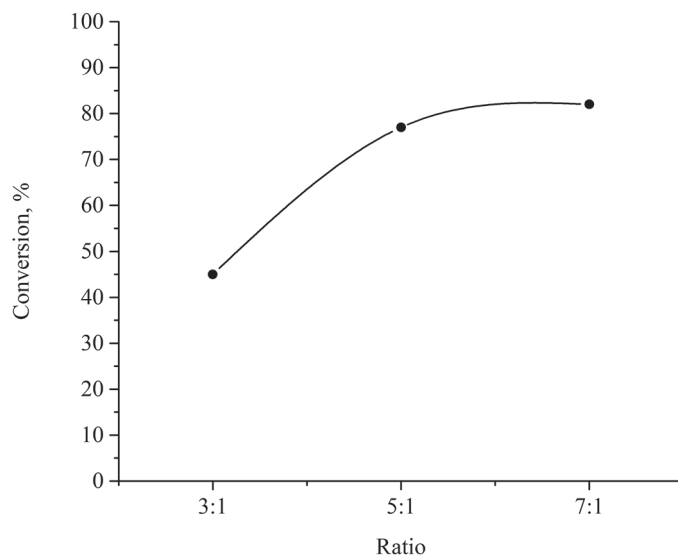


Рис. 3. Зависимость степени превращения по БГЭТ от мольного отношения звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата за 2,5 часа.

Таким образом, показана эффективность гликолиза вторичного полиэтилентерефталата при одновременном растворении и разложении агентом гликолиза – смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. При высокой скорости, соответствующей процессам гомофазного гликолиза, технология на основе этого процесса не требует использования токсичных, пожароопасных и дорогих растворителей, требующих регенерации. Показано, что для полученного агента гликолиза для оптимального снижения молекулярной массы подходит отношение звеньев агента гликолиза

к звеньям полиэтилентерефталата около 5:1. Полное растворение ПЭТ (конверсия по ПЭТ 100%) можно наблюдать уже ближе к окончанию процесса, когда конверсия по БГЭТ и сложноэфирным группам уже относительно высока. Вследствие этого потенциально хорошим способом может стать предварительное быстрое растворение через смешение расплавов агента гликолиза и ПЭТ выше температуры его перехода в вязко-текучее состояние, а затем гликолиз в удобных условиях ниже температуры кипения этиленгликоля.

Литература

1. Киршанов К.А. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата / К.А. Киршанов, А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс // Пластические массы. – 2020. – № 11–12. – С. 51–53.
2. Stoski A. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent / A. Stoski, M.F. Viente, C.S. Nunes, E.C. Muniz, M.L. Felsner, C.A.P. Almedia // Polymer International. – 2016. – V. 65. – I. 9.
3. Bo Liu. Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy / Bo Liu, Xingmei Lu, Zhaoyang Ju, Peng Sun, Jiayu Xin, Xiaoqian Yao, Qing Zhou, Suojian Zhang // Industrial & engineering chemistry research. – 2018. – V. 57. – I. 48. – P. 16239–16245.
4. Пат. US 5051528 А США, МПК C07C 67/60; C07C 27/26. Recovery process for ethylene glycol and dimethylterephthalate / A.A. Naujokas, K.M. Ryan. – № 521070; заявлено 24.04.1991; опубликовано 24.09.1991. – 4 с.
5. Пат. WO 2016/096768 А1 всемирный, МПК C08J3/24; C08J 11/16; C07C 69/82; C07C 67/03. Method for glycolysis of polyethylene terephthalate in two reaction steps / V. Coupard, F. Bazer-Bachi, W. Weiss, F. Hugues. – № PCT/EP2015/079658; заявлено 14.12.2015; опубликовано 23.06.2016. – 21 с.
6. El Mejjati A. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters / A. El Mejjati, T. Harit, A. Riahi, R. Khiari, I. Bouabdallah, F. Malek // eXPRESS Polymer Letters. – 2014. – V. 8. – № 8. – P. 544–553.
7. Lopez-Fonseca R. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts / R. Lopez-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutierrez-Ortiz // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 1022–1028.
8. Goh H.W. Time, temperature and amount of distilled water effects on the purity and yield of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate purification system / H.W. Goh, A. Salmiaton, N. Abdullah, A. Idris // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2015. – V. 10. – №2. – P. 143–154.
9. Viana M.E. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction / M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – P. 210–219.
10. Обзор рынка вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) в России. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Исследовательская группа ИНФОМАЙН. Москва. 2015 год [Электронный ресурс]. URL: <http://www.infomine.ru>. Дата обращения: 21.08.2020.
11. Sce F. Comparing Conventional and Microwave-Assisted Heating in PET Degradation Mediated by Imidazolium-Based Halometallate Complexes / F. Sce, I. Cano, C. Martin, G. Beobide, O. Castilloc, I. de Pedro // New Journal of Chemistry. – 2019. – I. 43. – P. 3476–3485.

Кремнийорганические клеи-герметики полиаддиционного отверждения как электроизоляция

Polyaddition silicone adhesive sealants as electrical insulation

А.С. ИВАНИЦКИЙ, Л.И. БОЙКО, А.А. КОРДО, О.В. ТОМЧАНИ

A.S. IVANITSKY, L.I. BOYKO, A.A. KORDO, O.V. TOMCHANI

ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, Калужская область, Россия

Obninsk Research and Production Enterprise Technologiya named after A.G. Romashin, Obninsk, Kaluga Region, Russia

kordaaa@technologiya.ru

Исследовано влияние температуры и повышенной влажности воздуха на электрические характеристики кремнийорганических клеев-герметиков полиаддиционного отверждения ГПО-2 и ГПО-15-3. Показана потенциальная возможность применения этих материалов в качестве электроизоляционных компаундов и герметиков при температурах от -100 до 300°C.

Ключевые слова: кремнийорганические материалы, электрические характеристики, температура, влажность, электрическая изоляция, компаунды, герметики, силикон

The effect of temperature and high air humidity on the electrical characteristics of organosilicon adhesive sealants GPO-2 and GPO-15-3 has been investigated. Potential application of these materials as electrical insulating compounds and sealants at temperatures from -100 to 300°C has been shown.

Keywords: organosilicone materials, electrical characteristics, temperature, humidity, electrical insulation, compounds, sealants, silicone

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-53-56

Введение

Эластичные материалы на силоксановой основе, даже в случае изначально неэлектротехнического назначения, зачастую обладают хорошими электрическими свойствами и могут выполнять роль электроизоляционных компаундов и герметиков [1–5]. Это, с одной стороны, существенно расширяет области их применения, а с другой, позволяет за счет присущих им достоинств существенно улучшить технические характеристики электрической и электронной аппаратуры. Частично эти сведения представлены в [6, 7].

Определенный интерес с этой точки зрения представляют и разработанные для специального применения кремнийорганические клеи-герметики ГПО-2 ТУ 1-596-483-2014 и ГПО-15-3 ТУ 1-596-522-2015 на основе олигодиметилсилоксанов полиаддиционного отверждения. В настоящей статье изложены результаты исследования этих материалов с целью предварительной оценки возможности их использования в качестве электроизоляции.

Метод исследования

Для достижения поставленной цели изучались основные электрические свойства клеев-герметиков ГПО-2 и ГПО-15-3 и влияние на них температуры (T) в диапазоне от -150 до 300°C и относительной влажности воздуха $\approx 95\%$ при комнатной (20–25°C) температуре. Необходимый температурный режим создавался управляемыми электрическими термокамерами, а воздействие повышенной влажности – экспозицией испытуемых образцов в течение заданного времени над поверхностью воды в закрытом сосуде.

В качестве измеряемых характеристик были выбраны: удельное объемное сопротивление (ρ_v), относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) и электрическая прочность ($E_{пр}$). Указанные характеристики измерялись в соответствии с ГОСТ 6433.2-71 (ρ_v), ГОСТ 22372-77 (ϵ и $\tan\delta$) и ГОСТ 6433.3-71 ($E_{пр}$). Измерения ρ_v , ϵ и $\tan\delta$ в исходном состоянии и в процессе влагопоглощения выполнялись в условиях комнатной среды по ГОСТ 6433.1-71, а исходных значений $E_{пр}$ – в

трансформаторном масле при комнатной температуре. При температурах, отличных от комнатной, измерения осуществлялись непосредственно в термокамере: ρ_v , ϵ и $\tan\delta$ – при скорости охлаждения или нагрева $|1^\circ\text{C}/\text{мин}|$, а $E_{пр}$ – по достижении температуры нагрева 200°C (в кремнийорганической жидкости ПМС-25) и 300°C (на воздухе).

Значения ρ_v определялись при напряжении 100 В: в комнатной среде через одну минуту после подачи напряжения, а при температурных воздействиях – уже его остаточное, установившееся значение.

Диэлектрические характеристики ϵ и $\tan\delta$ измерялись на частоте (f) от 50 Гц до 1 МГц; при воздействии температур, отличных от комнатной, использовались частоты 1, 3 и 10 кГц, а при влагопоглощении – от 100 Гц.

Образцы для испытаний были изготовлены согласно указанным техническим условиям, предусматривающим, в том числе, и термообработку при 150°C в течение 4,5 ч. При значительных промежутках времени между изготовлением и измерением характеристик образцы успевают поглотить из воздуха некоторое количество влаги, способной в той или иной степени изменить эти характеристики, особенно ρ_v и $\tan\delta$. Поэтому для обеспечения единообразия исходного уровня электрических свойств готовые образцы подвергались кондиционированию путём выдержки их при 120°C в течение 2 ч и до испытания находились в герметично закрытом сосуде с активным силикагелем. При этом, с одной стороны, из образцов удалялась практически вся сорбированная после термообработки влага, а с другой, в них не происходило каких-либо физико-химических изменений в дополнение к вызванным термообработкой.

Влияние температуры

Электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3 и данные по влиянию на них температуры приведены в таблицах 1, 2 и на рис. 1–3. В таблицах для иллюстрации необходимости кондиционирования (особенно для ГПО-15-3) приведены некоторые данные и для некондиционированных образцов. Значения ρ_v для T выше и

ниже комнатной, как указывалось выше, являются остаточными. Они совпадают с «одноминутными» только при $T \geq 150^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Влияние температуры на ρ_v и $E_{пр}$ ГПО-2 и ГПО-15-3.

Характеристика	$T, ^\circ\text{C}$	ГПО-2	ГПО-15-3
$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{м}$	-150	$> 4 \cdot 10^{14}$	$> 4 \cdot 10^{14}$
	-100	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$
	-50	$1 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$
	20–25 (неконд.)	$9 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$
	20–25	$3 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
	50	$1 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
	150	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$
	200	$1 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{12}$
$E_{пр}, \text{кВ/мм}$	300	$7 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$
	20–25	22,5	11,1
	200	$> 15,0$	10,2
	300	$> 13,5$	7,7

Из таблицы 1 видно, что для обоих материалов при $T < 0^\circ\text{C}$ наблюдается монотонное падение ρ_v . На зависимостях $\rho_v(T)$ каждого из материалов не обнаружено ни одной особой области, позволяющей связать её с характером молекулярного движения в них. При этом вплоть до 300°C значения ρ_v и ГПО-2, и ГПО-15-3 остаются довольно высокими, намного превышающими $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ – условную границу между диэлектриками и полупроводниками. И до этой температуры вклад объёмной электропроводности в $\text{tg}\delta$ обоих материалов остаётся ничтожно малым по сравнению с его измеренными значениями, приведёнными в таблице 2.

Из таблицы 1 также видно, что нагрев материалов не приводит к значительному ухудшению $E_{пр}$. Это, в особенности, относится к ГПО-2. Его образцы при 200°C выдержали без пробоя предельное напряжение испытательной установки 20 кВ, а при 300°C имело место перекрытие по поверхности образцов. Поэтому вместо конкретных чисел для $E_{пр}$ в этих условиях указаны оценочные значения, соответствующие упомянутому предельному напряжению и напряжению перекрытия.

Таблица 2. Влияние температуры на ϵ и $\text{tg}\delta$ ГПО-2 и ГПО-15-3.

Характеристика	$T, ^\circ\text{C}$	ГПО-2 на частоте, кГц			ГПО-15-3 на частоте, кГц		
		1	3	10	1	3	10
ϵ	-150	3,0	3,0	3,0	3,4	3,4	3,4
	-100	3,2	3,1	3,1	3,7	3,7	3,6
	-50	3,2	3,2	3,2	3,7	3,7	3,6
	20–25 (неконд.)	3,0	–	–	3,9	–	–
	20–25	3,0	3,0	3,0	3,6	3,6	3,5
	50	3,0	3,0	3,0	3,7	3,6	3,5
	150	2,9	2,9	2,9	3,8	3,6	3,5
	200	2,8	2,8	2,8	3,8	3,7	3,5
$\text{tg}\delta$	300	2,7	2,7	2,7	4,0	3,8	3,6
	-150	0,001	0,001	0,0001	0,003	0,003	0,003
	-100	0,007	0,010	0,008	0,008	0,008	0,009
	-50	0,001	0,002	0,001	0,005	0,008	0,008
	20–25 (неконд.)	0,003	–	–	0,023	–	–
	20–25	0,001	0,001	0,0006	0,009	0,008	0,007
	50	0,002	0,002	0,001	0,021	0,016	0,012
	150	0,002	0,002	0,001	0,052	0,039	0,029
	200	0,004	0,003	0,002	0,055	0,042	0,031
	300	0,010	0,007	0,005	0,067	0,053	0,037

Таблица 3. Влияние повышенной влажности на электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3.

Состояние образцов		ГПО-2				ГПО-15-3			
		δ_m	$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{м}$	10^3 Гц		δ_m	$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{м}$	10^3 Гц	
				ϵ	$\text{tg}\delta$			ϵ	$\text{tg}\delta$
Исходное		0	$3 \cdot 10^{13}$	3,0	0,001	0	$6 \cdot 10^{13}$	3,6	0,021
После влагопоглощения в течение, суток	1	0,16	$2 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,32	$1 \cdot 10^{13}$	3,9	0,022
	7	0,17	$2 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,39	$1 \cdot 10^{13}$	4,2	0,039
	14	0,17	$1 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,47	$1 \cdot 10^{13}$	4,2	0,042
	28	0,17	$1 \cdot 10^{13}$	3,1	0,006	0,49	$1 \cdot 10^{13}$	4,3	0,043
	56	0,18	$8 \cdot 10^{12}$	3,1	0,007	0,52	$1 \cdot 10^{13}$	4,4	0,045

Величины ϵ и $\text{tg}\delta$, как следует из таблицы 2, претерпевают в диапазоне минус $150\text{--}300^\circ\text{C}$ довольно значительные изменения. Рассмотрим их более детально по зависимостям $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ на рис. 1 и 2.

При $T < 0^\circ\text{C}$ характер зависимостей $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ у обоих материалов совпадает. Почти в одной и той же области ($-80\text{--}125^\circ\text{C}$) наблюдается довольно резкое падение ϵ при снижении температуры, сопровождаемое максимумом $\text{tg}\delta$. Зависимость температуры проявления этого процесса от частоты указывает на его релаксационный характер. Поскольку используемая измерительная аппаратура не позволяла отсчитывать значения $\text{tg}\delta$ с температурными интервалами, достаточно малыми для уверенной локализации его максимумов, энергия активации этой релаксации была рассчитана по температурно-частотным положениям не максимумов, а точек прекращения резкого падения ϵ , определенных при кусочно-линейной аппроксимации зависимостей $\epsilon(T)$. Полученная величина $\approx 240 \text{ кДж/моль}$ однозначно указывает на дипольно-сегментальный характер этой релаксации, связанной с переходом полимерной основы материалов через область стеклования (α -процесс). Описанная выше ситуация сделала невозможной и оценку температуры стеклования по температурно-частотным положениям максимумов $\text{tg}\delta$, как это выполнено, например, в [9]. Поэтому такая оценка, давшая величину $\approx -120^\circ\text{C}$, осуществлена согласно [10] по тем же точкам прекращения резкого падения ϵ . Полученная температура требует уточнения ввиду значительного (3–4 порядка величины) отличия частот, на которых выполнялись измерения, от 1 Гц. Следует отметить, что у обоих материалов никак не проявляется свойственная их полимерным основам кристаллизация вблизи -60°C . По-видимому, она подавляется из-за большого объёмного содержания наполнителей.

При $T > 0^\circ\text{C}$ ход кривых $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ у ГПО-2 и ГПО-15-3 существенно различается.

У ГПО-2 с ростом температуры имеет место почти монотонное падение ϵ . При этом в области $50\text{--}100^\circ\text{C}$ наблюдаются небольшие максимумы $\text{tg}\delta$. Их температурные положения и определенная по ним энергия активации $\approx 110 \text{ кДж/моль}$ указывают на дипольно-сегментальную природу. Эту релаксацию можно связать с по-

ляризацией полимерной основы на её границах с наполнителем (α' -процесс), а её малой интенсивностью объяснить отсутствие её влияния на $\varepsilon(T)$. Рост $\operatorname{tg} \delta$ при $T > 100^\circ\text{C}$ с сохранением его «релаксационной» зависимости от частоты при упомянутом одновременном падении ε объяснить на основе имеющихся данных затруднительно, этот вопрос требует дополнительного изучения.

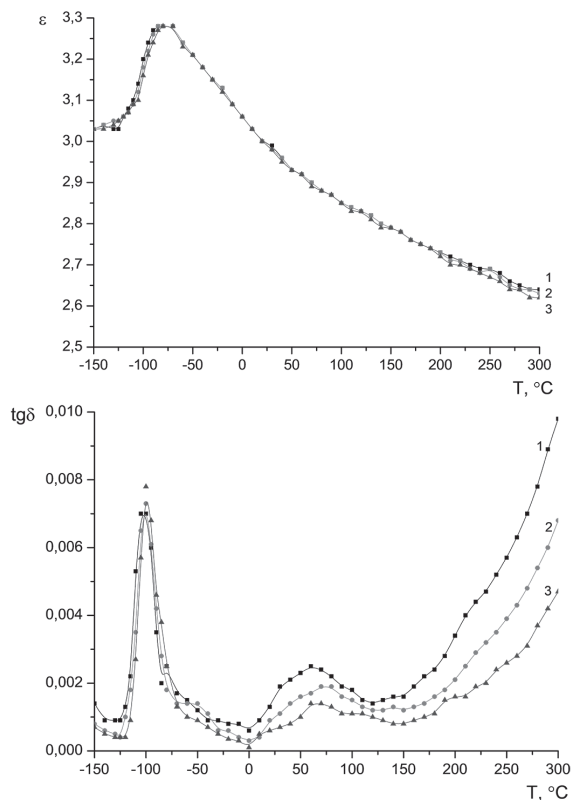


Рис. 1. Температурные зависимости ε и $\operatorname{tg} \delta$ ГПО-2 на частотах 1 (1), 3 (2) и 10 (3) кГц.

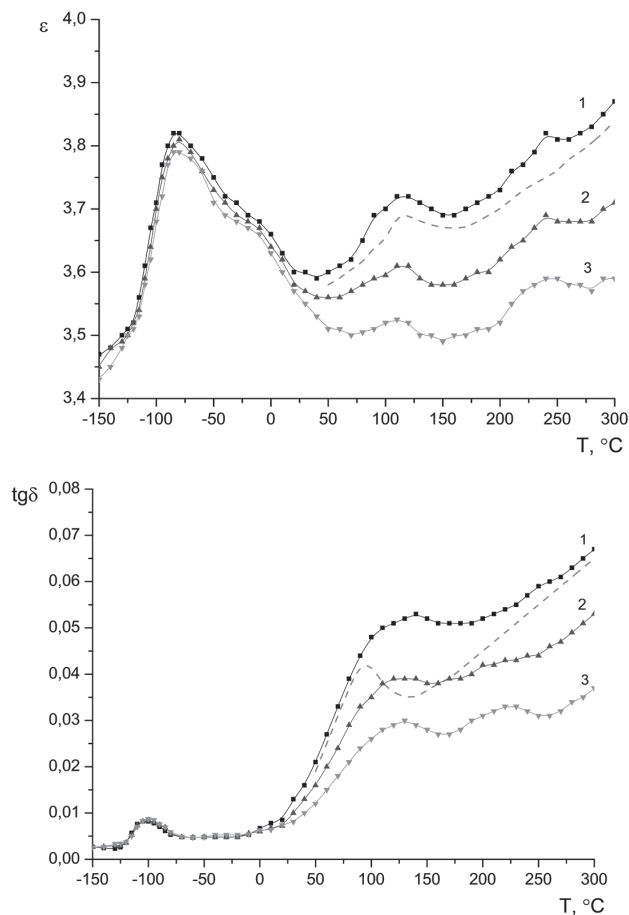


Рис. 2. Температурные зависимости ε и $\operatorname{tg} \delta$ ГПО-15-3 на частотах 1 (1), 3 (2) и 10 (3) кГц

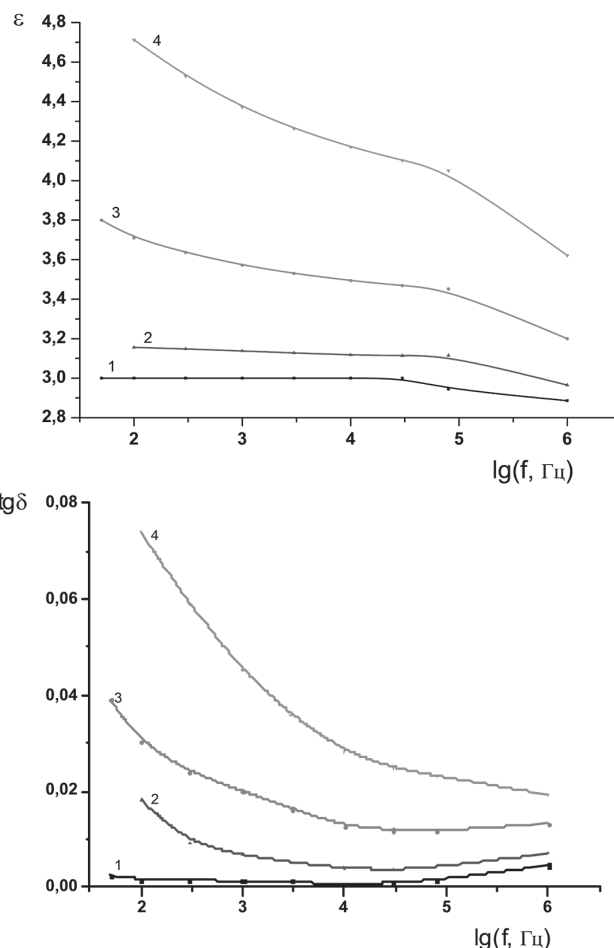


Рис. 3. Частотные зависимости ε и $\operatorname{tg} \delta$ ГПО-2 (1, 2) и ГПО-15-3 (3, 4) после кондиционирования (1, 3) и воздействия повышенной влажности в течение 56 суток (2, 4).

У ГПО-15-3 с ростом температуры заметно увеличиваются и ε , и $\operatorname{tg} \delta$, причём выше 100°C на обеих зависимостях наблюдаются подобия максимумов. Вид обеих кривых позволил предположить, что при указанных температурах в материале происходит дополнительное структурообразование. Это подтвердилось при повторном испытании тех же образцов, показавшем некоторое уменьшение ε и $\operatorname{tg} \delta$ и явную нормализацию их температурных зависимостей. Для $f = 1$ кГц это проиллюстрировано на рис. 2 пунктиром. Откорректированные таким путём температурно-частотные положения максимумов $\operatorname{tg} \delta$ и найденная по ним энергия активации около 140 кДж/моль, как и в случае ГПО-2, указывают на α' -процесс. Увеличение ε и $\operatorname{tg} \delta$ при дальнейшем нагреве с сохранением прежнего характера их зависимости от частоты свидетельствуют о возможности ещё одного релаксационного процесса – при $T > 300^\circ\text{C}$. Он, по-видимому, будет происходить в полярных компонентах наполнителя. При этом одновременно в этой области температур для исследуемых материалов начинается переход из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Более полно, чем в таблице 2, влияние частоты на диэлектрические характеристики обоих материалов иллюстрируется графиками 1 и 3 на рис. 3. Величины ε и $\operatorname{tg} \delta$ и характер их зависимостей от частоты указывают на довольно слабую полярность ГПО-2, в то время как полярность ГПО-15-3 выражена намного сильнее. Собственно, следствием этого и является то, что диэлектрические характеристики первого заметно лучше, чем у второго. При этом, как и при температурных воздействиях, вкладом ρ_v в $\operatorname{tg} \delta$ можно пренебречь (вплоть до 50 Гц).

В силу своей «низкотемпературности» α -процесс на рассматриваемых графиках не отражается. Что же касается α' -процесса, то участки кривых $\operatorname{tg} \delta(f)$ на частотах 50 Гц – 1 кГц могут быть правыми ветвями этих зависимостей после их перехода через максимумы на более низких частотах. Расчет показывает, что эти максимумы должны находиться ниже 10 Гц у ГПО-2 и около 100 мГц у ГПО-15-3. При этом можно ожидать, что сами максимальные значения $\operatorname{tg} \delta$ будут намного больше его величин на рис. 3. Из-за неод-

нородности материалов, связанной с наличием наполнителей, их низкочастотное (в районе 1 Гц и менее) «диэлектрическое» поведение может существенно осложниться миграционной поляризацией (она же поляризация Максвелла-Вагнера, межслоевая и т.п.) [10, pp. 33–36].

Влияние повышенной влажности

Влияние повышенной влажности на электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3 отражено в таблице 3 и на графиках 2, 4 рис. 3. В таблице 3 приведены и значения относительного приращения массы (δ_m) за счёт поглощённой воды.

Как видно из таблицы 3, влагонасыщение ГПО-2, близкое к равновесному, достигается уже в первые несколько суток испытания. У ГПО-15-3 этот процесс более длительный. Наибольшее значение δ_m , особенно у ГПО-2, меньше 1%, так что оба материала можно считать гидрофобными [11]. Изменения ρ_v , ϵ и $\text{tg}\delta$ у них обоих достаточно малы, что вместе с малыми δ_m свидетельствует о высокой влагостойкости.

Более полное, чем в таблице 3, представление об изменении диэлектрических характеристик по окончании данного испытания дают графики 2 и 4 на рис. 3. Они показывают, что в результате испытания, несмотря на относительно малое водопоглощение, увеличилась полярность материалов, особенно ГПО-15-3. Это, очевидно, связано с большой ϵ (≈ 80) воды. Не исключен также и некоторый сдвиг α' -релаксации к более высоким частотам из-за пластифицирующего влияния сорбированной воды. Как и при температурных воздействиях, влагопоглощение в течение 56 суток не приводит к росту вклада объёмной электропроводности в $\text{tg}\delta$ до уровня, сопоставимого с измеренными значениями этой характеристики.

Выводы

Результаты проведённой работы, в целом, показывают, что при температурах от -100 до 300°C и длительном воздействии повышенной влажности воздуха исследованные клеи-герметики полиаддиционного отверждения сохраняют свойства электроизоляции хорошего качества. При этом они гидрофобны, так что имеется потенциальная возможность их применения в качестве влагозащитных материалов.

Сопоставление полученных данных с аналогичными данными для поликонденсационных полисилоксанов холодного отверждения типа ВИКСИНТ [12, 13] показывает, что ГПО-2 и ГПО-15-3 по основным своим характеристикам не уступают им, а по $E_{\text{пр}}$ и ρ_v , особенно при повышенных температурах, даже превосходят.

Литература

1. Кандыбко А.М., Бойко Л.И., Котухова А.М., Новикова С.Г., Савенкова А.В., Чегодаев П.П. Влияние воды и температуры на электрические свойства герметика Висксинт У-4-21. // Пластические массы. – 1985, №11, с. 20–22.
2. Бойко Л.И., Рохлина М.Л., Новикова С.Г., Чегодаев П.П. Электрические свойства некоторых фторсилоксановых герметиков. // Каучук и резина. – 1984, №7, с. 15–18.
3. Бойко Л.И., Рохлина М.Л., Чегодаев П.П. Электрофизические свойства и молекулярная подвижность сшитого полиметилтрифторпропилсилоксана. // Высокомолекул. соед. – 1997, Серия А, том 39, с. 265–269.
4. Донской А.А., Баритко Н.В., Елисеев О.А., Туманов В.А. Герметизирующие материалы для радиоэлектронной промышленности. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011, №1, с.19–29.
5. Герасимов Д.М., Елисеев О.А., Тишкин И.С. Фторсилоксановые герметики. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013, №3, с.19–29.
6. Кордо А.А., Иваницкий А.С., Бойко Л.И. Электрические свойства кремнийорганических клеев-герметиков. // Материалы XII Международной конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, октябрь 2019 г. (в печати).
7. Томчани О.В., Бойко Л.И., Алексеева Е.И., Рускол И.Ю. Исследования по созданию кремнийорганических материалов для клеевых соединений. // Материалы XII Международной конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, октябрь 2019 г. (в печати).
8. Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х., Лушейкин Г.А., Аристов В.М. Определение температуры стеклования эпоксисилоксановой композиции термическими методами анализа. // Пластические массы. – 2017, №7–8, с. 34–37.
9. Иваницкий А.С., Кордо А.А., Бойко Л.И., Томчани О.В. Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание. // Пластические массы. – 2019, №3–4, с. 28–31.
10. Ku Chen C., Liepins R. Electrical properties of polymer. – Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1987. – 390p.
11. Заиков Г.Е. Диффузия и сорбция в полимерах водных растворов электролитов. // Успехи химии. – 1985, том LIV, вып. 9, с. 1505–1526.
12. Справочник «Авиационные материалы», том 9. Клеи, герметики, резиновые и уплотнительные материалы, жидкости для гидросистем. 1973.
13. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник – Л.: Химия, 1982. – 317 с.

Экономика испытаний продукции из пластмасс The economy of testing plastic products

М.С. КРАЙНОВ

M.S. KRAYNOV

независимый эксперт
independent expert
maxkraynov@mail.ru

Проведено исследование экономики испытаний продукции на примере трех производств переработки пластмасс – термоусадочных пленок, напорных труб и литевых изделий для хозяйственно-бытовых нужд. Разработаны методики расчета годового количества приемо-сдаточных и периодических испытаний, а также оценки себестоимости выполнения различных методов испытаний. Результаты исследования могут быть применены для решения задач, связанных с развитием испытательной лаборатории предприятия, а также для прямого отнесения затрат на испытания на себестоимость выпускаемой продукции.

Ключевые слова: продукция из пластмасс, приемо-сдаточные испытания, периодические испытания, методы испытаний, количество испытаний, развитие испытательной лаборатории, себестоимость испытаний, калькуляционная статья затрат, отнесение на себестоимость продукции

The study of the economics of product testing was carried out on the example of three plastics processing industries - heat shrinkable films, pressure pipes and injection molded products for household needs. Methods for calculating the annual number of acceptance and periodic tests, as well as costing of various test methods, have been developed. The results of the study can be used to solve problems related to the development of the testing laboratory of the enterprise, as well as to directly attribute the testing costs to the cost of production.

Keywords: plastic products, acceptance tests, periodic tests, test methods, value of tests, development of testing lab, cost of testing, estimate cost item, attribution to the products cost

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-57-63

Введение

Базовой методикой по обоснованию затрат на производство промышленной продукции, поставляемой по гособоронзаказу [1], предусмотрена калькуляционная статья прямых расходов «Специальные затраты». Она представляет собой свод всех видов затрат, связанных с проведением испытаний продукции, и включает как расходы, непосредственно связанные с проведением испытаний, так и расходы на содержание соответствующих специальных служб (лабораторий и центров) и инфраструктурных объектов – испытательных баз, полигонов и т.п.

Переходя к отрасли переработки пластмасс, мы видим, что в соответствии с действующей нормативно-технической документацией (НТД) основная часть продукции подвергается различным видам испытаний. Положительные результаты испытаний являются необходимым условием нормального хода производственного процесса. Так, через приемо-сдаточные испытания (ПСИ) проходит основная номенклатура выпускаемых пленок, труб, листов, литевых и прессовых изделий. Практически вся эта номенклатура продукции подвергается также периодическим испытаниям (ПИ). Кроме того, в отрасли проводятся сертификационные испытания, которые являются обязательными для производителей, выпускающих трубы и соединительные детали для систем напорного водоснабжения и газоснабжения. Для остальных видов продукции сертификация является добровольной, однако многие производители пленок, профилей и шлангов, а также труб и соединительных деталей для канализационных систем подвергают свою продукцию испытаниям с целью получения соответствующих сертификатов.

При этом, несмотря на то, что испытательская деятельность занимает заметную долю в общем объеме производственно-хозяйственной деятельности многих предприятий, в планово-экономической работе это обычно не учитывается. Расходы на содержание испытательной лаборатории (ИЛ), как правило, включаются в состав общехозяйственных расходов, которые затем суммарно относятся на себестоимость всей выпускаемой продукции. В результате

полностью утрачивается связь затрат на проведение испытаний с себестоимостью испытываемой продукции.

Для решения данной проблемы нами выполнено исследование экономики испытаний, которое проводилось путем решения следующей последовательности задач:

- определение количества проводимых испытаний;
- расчет объема необходимых производственных ресурсов (персонала, оборудования, офисной площади);
- калькулирование себестоимости проведения отдельных видов ПСИ и ПИ;
- отнесение затрат на выполнение комплекса ПСИ и ПИ на себестоимость выпущенной продукции.

Практическое применение результатов исследования позволяет производственно-технологическим и планово-экономическим службам предприятий получить следующие возможности:

- экономически обоснованно решать вопросы создания и развития собственной ИЛ, а также вопросы, связанные с привлечением сторонних организаций;

- планировать и учитывать расходы на испытания в качестве дополнительной прямой калькуляционной статьи себестоимости производства выпускаемой продукции.

При выполнении исследования в качестве модельных объектов были использованы три производства: термоусадочных пленок [2]; напорных труб из ПЭ [3]; изделий хозяйственно-бытового назначения, получаемых методом литья под давлением [4].

Выбор перечисленных производств объясняется тем, что они:

- представляют наиболее крупнотоннажные секторы отрасли переработки пластмасс (пленки, трубы и литевые изделия);
- обладают стабильным перечнем методов приемо-сдаточных и периодических испытаний, предусмотренных НТД, утвержденной Госстандартом РФ;
- характеризуются как универсальностью, так и большим разнообразием применяемых методов испытаний.

1. Определение объемных показателей выполняемых испытаний

При изучении экономики испытаний продукции из пластмасс первоочередная задача состоит в определении количества испытаний, которые необходимо выполнить в течение определенного периода времени (квартала или года). Прежде чем приступить к ее решению, следует отметить, что применительно к любому конкретному виду продукции термин «испытание» может иметь два различных значения:

- а) мероприятие по проверке качества определенного вида продукции, предусматривающее определение всех необходимых показателей качества;
- б) проверка определенного показателя качества продукции, выполняемая с использованием соответствующего метода испытаний.

При дальнейшем изложении для количественной оценки первого понятия мы будем использовать термин «число испытаний», для оценки второго понятия – «количество испытаний».

С целью обеспечения сопоставимости всех объемных показателей для всех видов продукции будем рассчитывать годовое количество проводимых испытаний – как ПСИ, так и ПИ.

1.1. Количественная оценка объема ПСИ

В соответствии с НТД [2–4] ПСИ подвергается каждая партия продукции. При этом смысл термина «партия продукции» для различных видов продукции существенно различается. Так, в производстве термоусадочных пленок партией считается некоторый объем пленки одного вида, марки, размера, изготовленный из полиэтилена одной марки, в количестве не менее двух рулонов. В производстве напорных труб партией считается некоторое количество труб одного вида и типоразмера (номинального наружного диаметра и номинальной толщины стенки), изготовленное из полимера одной марки на одной технологической линии. При этом верхний предел размера партии зависит от диаметра труб и варьируется в диапазоне от 15000 м для труб диаметром ≤ 32 мм до 1500 м для труб диаметром ≥ 250 мм.

В производстве изделий методом литья под давлением партией считается некоторое количество изделий одного наименования и размера, изготовленных из одного полимерного материала по одному технологическому документу. Верхний предел размера партии определяется в объеме суточной выработки технологического процесса, однако в случае невысокой производительности оборудования допускается комплектация партий из продукции, выработанной за несколько суток.

На практике величина партий выпускаемой продукции зависит от нескольких факторов. Главными из них являются: суммарное количество заказчиков и средний размер заказа, количество выпускаемых номенклатурных позиций и эксплуатируемых технологических линий, а также емкость склада готовой продукции. Все эти факторы учитываются при оперативном планировании производства, горизонт которого обычно не превышает 1–3 месяцев. Результатом оперативного планирования является текущая производственная программа предприятия, обычно составляемая на предстоящий календарный месяц. В ней определяется количество изготавливаемых партий продукции каждого вида.

1.1.1. Годовое число проводимых ПСИ.

В рассматриваемых производствах общее число выполняемых ПСИ соответствует количеству изготавливаемых партий продукции, которое определяется по формуле:

$$N_{гс} = \sum_t \sum_i N_{п_i}^t \quad (1)$$

где $N_{гс}$ – годовое число проводимых ПСИ, ед./год;

$N_{п_i}^t$ – количество партий i -го вида продукции, выпущенных в t -ый месяц года, ед.;

$i = 1, 2, \dots, I$ – порядковые номера видов продукции;

$t = 1, 2, \dots, 12$ – порядковые номера месяцев, составляющих календарный год.

1.1.2. Годовое количество проводимых ПСИ

Формула для расчета годового количества испытаний, выполняемых конкретным методом, подбирается в зависимости от вида испытываемой продукции.

Пленочная и трубная продукция. В соответствии с НТД [2–3], при проведении ПСИ термоусадочных пленок и напорных труб применяется фиксированный набор показателей качества (три по-

казателя для пленки и два показателя для труб). В этих условиях годовое количество испытаний, выполняемых каждым из использованных методов испытаний, совпадает с годовым количеством проводимых ПСИ:

$$N_{сэ_m} = N_{гс} \quad (2)$$

где $N_{сэ_m}$ – годовое число испытаний экструзионной продукции, выполняемых m -ным методом, ед./год;

$m = 1, 2, \dots, M$ – порядковые номера определяемых показателей качества и, соответственно, используемых методов испытаний.

Литьевые изделия. В соответствии с НТД [4] для проведения ПСИ литьевых изделий хозяйственно-бытового назначения используется различное количество показателей качества (от 2 до 8). При этом несколько показателей используются для проверки качества более половины видов изделий, а остальные показатели применяются достаточно редко. В этих условиях целесообразно воспользоваться предлагаемым НТД [4] разбиением изделий на 12 номенклатурных групп, каждая из которых характеризуется стабильным набором показателей качества. При подобных предположениях годовое количество испытаний, проводимых рассматриваемым методом, определяется по формуле:

$$N_{лс_m} = \sum_t \sum_l N_{п_l}^t, \quad (3)$$

где $N_{лс_m}$ – годовое число испытаний литьевых изделий, выполняемых m -ным методом, ед.;

$N_{п_l}^t$ – количество партий изделий из l -ой номенклатурной группы, выпущенных в t -й месяц года и подвергаемых ПСИ с помощью m -го метода испытаний, ед.;

$l = 1, 2, \dots, 12$ – порядковые номера номенклатурных групп литьевых изделий хозяйственно-бытового назначения.

1.2. Количественная оценка объема ПИ.

При проведении количественной оценки объема ПИ необходимо учитывать их следующие технико-экономические характеристики:

- а) четкая периодичность проведения испытаний, составляющая 3, 6, 12 месяцев и более [2–4];
- б) различное количество образцов, отбираемых в производстве для проведения испытаний: рулонов пленки, отрезков труб и упаковок с литьевыми изделиями.

1.2.1. Объем ПИ пленочной продукции.

В соответствии с НТД [2] ПИ термоусадочных пленок проводятся по трем показателям качества не реже одного раза в 3 месяца. При этом количество образцов, отбираемых для проведения испытаний, зависит от количества рулонов пленки, составляющих проверяемую партию продукции, и варьируется в диапазоне от 2 до 20.

В сформулированных условиях годовое количество ПИ, выполняемых каждым рассматриваемым методом, рассчитывается по формуле:

$$N_{пп_m} = Oв(A_{пс})/T_{пп}, \quad (4)$$

где $N_{пп_m}$ – среднегодовое количество испытаний пленочной продукции, выполняемых m -ым методом, ед./год;

$Oв(A_{пс})$ – количество образцов продукции (рулонов пленки), отбираемых для проведения ПИ в зависимости от среднего размера изготавливаемой партии продукции, ед.;

$A_{пс}$ – средний размер партии выпускаемой продукции, рулонов/партию;

$T_{пп}$ – периодичность проведения ПИ пленочной продукции, лет.

Величина $A_{пс}$ может быть определена как отношение суммарного количества произведенных за год рулонов пленки к общему количеству выпущенных партий, т.е. по формуле:

$$A_{пс} = \sum_i \sum_k A_{п_{ik}} / (\sum_i \sum_t N_{п_i}^t \cdot M_{рп}) \quad (5)$$

где $A_{п_{ik}}$ – объем k -ой партии пленочной продукции i -го вида, выпущенной в течение года, т.;

$i = 1, 2, \dots, I$ – порядковые номера видов продукции, выпускаемой рассматриваемым производством;

$k = 1, 2, \dots, K_{п_i}$ – порядковые номера партий пленочной продукции i -го вида, выпущенной в течение года, ед.;

$M_{рп}$ – средняя масса 1 рулона пленки, т.

1.2.2. Объем ПИ трубной продукции.

В соответствии с НТД [3], для проведения ПИ напорных труб используются 5 показателей качества, которые оцениваются с интервалами от 3 до 36 месяцев. В этих условиях особую важность

приобретает годовая размерность показателей объема ПИ, величины которых зависят от широты номенклатуры выпускаемой трубной продукции, количества используемых марок сырья, а также периодичности проведения испытаний.

Расчет годового количества ПИ, выполняемых рассматриваемым методом, может быть проведен по следующей формуле:

$$N_{птм} = N_{тм} \cdot N_{обрм} \cdot N_{мп} / T_{птм} \quad (6)$$

где $N_{птм}$ – годовое количество испытаний трубной продукции, выполняемых m -ным методом, ед.;

$N_{тм}$ – количество типоразмеров трубной продукции или представителей групп типоразмеров, отбираемых для испытания m -ным методом, ед.;

$N_{обрм}$ – количество образцов каждого представителя трубной продукции, используемых для проведения испытания m -ным методом, шт.;

$N_{мп}$ – количество марок полимеров, учитываемых при проведении ПИ, ед.;

$T_{птм}$ – периодичность проведения испытаний трубной продукции m -ным методом, лет.

1.2.3. Объем ПИ литевых изделий

В соответствии с НТД [4], для проведения ПИ литевых изделий хозяйственно-бытового назначения используются, в зависимости от принадлежности к определенной номенклатурной группе изделий, от двух до четырех показателей качества. Испытания изделий каждого вида проводятся не реже одного раза в 6 месяцев.

Величины годового количества испытаний, выполняемых каждым методом, зависят от состава и конкретного назначения видов изделий, составляющих каждую номенклатурную группу, и рассчитываются по формуле:

$$N_{плм} = \sum_l N_{лм} / T_{пл}, \quad (7)$$

где $N_{плм}$ – годовое количество испытаний литевых изделий, выполняемых m -ным методом, ед.;

$N_{лм}$ – количество видов изделий из l -ой номенклатурной группы, выпускаемых в рассматриваемый год и подвергаемых ПИ с помощью m -ного метода, ед.;

$T_{пл}$ – периодичность проведения испытаний литевых изделий, лет.

Проведение расчетов по формулам (1–7) позволяет получить достоверные данные об объемах испытаний каждым методом, необходимых для обеспечения производства продукции в течение года. Обобщение этих данных позволяет составить годовые программы испытаний, выполняемых как собственной ИЛ предприятия, так и привлекаемыми сторонними организациями.

2. Объем производственных ресурсов, необходимых для создания ИЛ

При решении вопросов, связанных с созданием или дальнейшем развитием ИЛ предприятия, расчетные объемы ПСИ и ПИ являются отправной точкой для определения необходимых объемов производственных ресурсов (испытательного оборудования, лабораторного персонала, площади помещений и коммунальных услуг). Приведем основные расчетные методы, используемые для этой цели.

2.1. Определение количества испытательного оборудования

При определении количества оборудования, необходимого для выполнения расчетных объемов ПСИ и ПИ, используется следующая исходная информация:

- перечень оборудования, используемого при выполнении испытаний (порядковые номера оборудования обозначаются как $j = 1, 2, \dots, J$);
- перечень методов испытаний, в которых используется каждый вид испытательного оборудования (обозначение см. выше);
- общее время использования оборудования j -го вида при выполнении m -го метода испытаний (t_{iojm}), ч.;
- количество образцов, одновременно испытываемых при выполнении m -го метода испытаний ($N_{оим}$), шт./ед.;
- годовой эффективный фонд работы каждого вида испытательного оборудования ($\Phi_{оj}$), ч/год, который определяется, исходя из режима его использования:
 - односменного с выходными днями, если режим использования оборудования совпадает с режимом работы сотрудников лаборатории;

- трехсменного без выходных дней, если режим использования оборудования не зависит от режима работы сотрудников лаборатории.

С учетом принятых обозначений количество испытательного оборудования рассматриваемого вида, необходимое для выполнения программы ПИ и ПСИ, рассчитывается по формуле:

$$N_{иj} = [\sum_m N_{тм} \cdot (t_{iojm} / N_{оим}) / \Phi_{оj}] \quad (8)$$

где $N_{иj}$ – количество необходимого испытательного оборудования j -го вида, шт.;

$N_{тм}$ – годовой объем ПСИ и ПИ, выполняемых m -ным методом, ед./год;

[] – обозначение операции округления до ближайшего большего целого числа.

2.2. Определение площади помещений

При определении площади офисных и производственных помещений используется следующая исходная информация:

- размер площади, занимаемой единицей каждого вида испытательного оборудования (S_j), м², при определении которой учитываются:
 - габариты испытательной установки (при размещении на полу) или лабораторных столов (при размещении установок и приборов на столах);
 - зона обслуживания испытательного оборудования;
 - прилегающие к зоне обслуживания проходы для лабораторного персонала.
- количество необходимого испытательного оборудования каждого вида ($N_{иj}$), шт.;
- размер площади помещений ($S_{доп}$), м², используемых для следующих целей:
 - размещения руководителя ИЛ и лабораторного персонала;
 - организации мест общего пользования (прихожей, коридоров, туалетов и т.п.).

Расчет площади проводится отдельно для офисных и производственных помещений с использованием следующей формулы:

$$S_o(S_{пл}) = \sum_j S_j \cdot N_{иj} + S_{доп} \quad (9)$$

где $S_o(S_{пл})$ – размер необходимой площади офисных (производственных) помещений ИЛ.

Общая площадь, занимаемая ИЛ ($S_{ил}$), м², определяется сложением размеров офисных и производственных площадей:

$$S_{ил} = S_o + S_{пл} \quad (10)$$

2.3. Определение численности лабораторного персонала

Условием объективного определения численности лабораторного персонала, непосредственно занятого выполнением испытаний (инженеров-испытателей и лаборантов), является наличие следующих данных:

- нормативного чистого времени выполнения каждого метода испытаний;
- нормативного коэффициента использования сменного времени лабораторного персонала.

Нормативное чистое время выполнения испытаний определяется в процессе аналитического исследования трудовых процессов ИЛ. Для этого каждый метод испытаний раскладывается на несколько составляющих его стадий, после чего проводятся фиксация и нормирование чистого времени выполнения трудовых действий, выполняемых на каждой стадии.

Наиболее типичными стадиями испытаний продукции из пластмасс являются:

- подготовка образца ($T_{по}$, ч),
- кондиционирование образца ($T_{ко}$, ч),
- проведение испытания ($T_{пи}$, ч),
- обработка результатов ($T_{ор}$, ч).

С учетом полученных данных нормативное чистое время, затрачиваемое лабораторным персоналом на выполнение m -го метода испытаний ($T_{нм}$), ч, определяется по формуле:

$$T_{нм} = T_{поm} + T_{коm} + T_{пим} / N_{оm} + T_{орм}, \quad (11)$$

Нормативный коэффициент использования сменного времени лабораторного персонала также должен быть определен в ходе аналитического исследования трудовых процессов. В настоящее время практический опыт определения этого коэффициента отсутствует,

однако с учетом характера труда инженеров-испытателей и лаборантов можно рекомендовать его значение в диапазоне 0,7–0,8.

Далее определяется трудоемкость выполнения годовой программы испытаний, величина которой рассчитывается по формуле:

$$T_{ил} = \sum_m T_{нм} \cdot N_{гм} / K_{нл}, \quad (12)$$

где $T_{ил}$ – трудоемкость выполнения годового объема испытаний, ч; $K_{нл}$ – коэффициент использования сменного времени лабораторного персонала.

И, наконец, исходя из трудоемкости годового объема испытаний и законодательно определяемого годового фонда рабочего времени работника (Φ_r), ч, определяется расчетная численность лабораторного персонала ИЛ ($Ч_{пл}$), чел:

$$Ч_{пл} = T_{ил} / \Phi_r, \quad (13)$$

Полученная величина округляется до ближайшего большего целого числа.

2.4. Определение потребности в коммунальных услугах

Из всей совокупности коммунальных услуг, потребляемых ИЛ, наибольшее значение имеют электроэнергия, используемая для освещения помещений и работы персональных компьютеров (ПК), а также тепловая энергия, расходуемая для отопления помещений в холодное время года.

Для определения потребности в электроэнергии рекомендуется использовать следующую формулу:

$$П_{эо} = (M_{св} \cdot N_{св} \cdot T_{ос} + M_{к} \cdot N_{к} \cdot T_{рк}), \quad (14)$$

где $П_{эо}$ – годовая потребность в электроэнергии для освещения и работы ПК, кВт·ч;

$M_{св}$ и $M_{к}$ – мощность, потребляемая одним светильником и ПК, кВт; $N_{св}$ и $N_{к}$ – количество используемых светильников и ПК, шт.; $T_{ос}$ и $T_{рк}$ – среднегодовое время работы освещения и ПК, ч.

Исходные данные, характеризующие мощность, количество и время использования электрических устройств, могут быть получены:

а) при проведении плановых расчетов в условиях действующей ИЛ – путем подсчета количества действующих устройств и анализа их паспортных данных, а также наблюдения деятельности ИЛ; б) при проведении прогнозных расчетов применительно к проектируемой ИЛ – исходя из норм освещенности офисных помещений, а также расчетной численности и годового фонда времени работы лабораторного персонала (см. раздел 2.3.).

Для определения потребности в тепловой энергии следует использовать следующие подходы. При проведении плановых и прогнозных расчетов в условиях существующего офисного здания количество тепловой энергии, необходимой для отопления ИЛ, может быть рассчитано по формуле:

$$П_{тэ} = P_{тз} \cdot (V_{ил} / V_{зд}) \quad (15)$$

где $П_{тэ}$ – годовая потребность в тепловой энергии для отопления помещений ИЛ, Гкал;

$P_{тз}$ – годовое количество теплоэнергии, расходуемое для отопления здания, Гкал;

$V_{ил}$ и $V_{зд}$ – объем помещений ИЛ и суммарный объем отапливаемых помещений здания, м³.

При проведении прогнозных расчетов в условиях проектируемого или строящегося здания годовое количество необходимой теплоэнергии оценивается с помощью специальной формулы, учитывающей удельный расход тепла на отопление и вентиляцию воздушной массы, а также следующие показатели:

- разность наружной и внутренней температур здания в период отопления;
- длительность периода отопления;
- объем отапливаемых помещений.

В дополнение к рекомендованным выше расчетам электро- и теплоэнергии может быть также рассчитано годовое потребление воды, используемой сотрудниками ИЛ на хозяйственно-бытовые нужды. Расчет целесообразно проводить с учетом норматива ежедневного потребления воды, который определяется опытно-статистическим путем:

$$П_{вб} = N_{вд} \cdot \Phi_d \cdot (Ч_{пл} + Ч_{рл}) / 1000, \quad (16)$$

где $П_{вб}$ – годовая потребность сотрудников ИЛ в воде для хозяйственно-бытовых нужд, м³;

$N_{вд}$ – норматив ежедневного потребления воды одним сотрудником, л/(чел. · день);

Φ_d – количество рабочих дней в году сотрудника ИЛ, дней;

$Ч_{рл}$ – численность руководящего персонала ИЛ, чел.

3. Калькулирование себестоимости проведения испытаний

3.1. Прямые и косвенные расходы

Задача калькулирования себестоимости проведения испытания состоит в определении суммарной стоимостной оценки всех производственных ресурсов и услуг, используемых и потребляемых при его выполнении. В соответствии с положениями НК РФ [5], величина себестоимости производства любого продукта или оказания услуги, включая выполнение испытания, включает в себя две составляющие – прямые и косвенные расходы:

$$C_{им} = P_{прм} + P_{крм}, \quad (17)$$

где $C_{им}$ – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, руб.; $P_{прм}$ и $P_{крм}$ – суммы прямых и косвенных расходов в составе себестоимости выполнения m -го метода испытаний, руб.

Прямые расходы определяются исходя из нормативных величин затрат ресурсов на производство данного вида продукции или оказание услуги. Применительно к испытаниям продукции из пластмасс такими расходами являются технологическая энергия, заработная плата и взносы в фонды социального страхования (ФСС).

Косвенные расходы определяются с помощью доли общего количества ресурсов и услуг, используемых и потребляемых производством или предприятием в целом, приходящейся на данный вид продукции или услуг. При проведении испытаний продукции из пластмасс к таким расходам относятся содержание испытательного оборудования, содержание офисных и производственных помещений и управление ИЛ.

3.2. Калькулирование прямых расходов.

Величины прямых расходов рассчитываются исходя из нормативных или достоверных данных по расходу электроэнергии и трудоемкости проведения испытаний. Для проведения расчетов используются следующие формулы:

$$P_{этм} = Ц_{эл} \cdot \sum_j t_{роjm} \cdot П_{мjm}, \quad t_{роjm} \leq t_{иоjm}, \quad (18)$$

$$P_{зпм} = 3т \cdot T_{нм} / K_{нв}, \quad (19)$$

$$P_{фсм} = P_{зпм} \cdot K_{фс}, \quad (20)$$

где $P_{этм}$, $P_{зпм}$ и $P_{фсм}$ – расходы на технологическую энергию, заработную плату и взносы в ФСС при выполнении m -го метода испытаний, руб.;

$Ц_{эл}$ – цена электроэнергии без НДС, руб./кВт·ч;

$t_{роjm}$ – время работы испытательного оборудования j -го вида при выполнении m -го метода испытаний, ч;

$П_{мjm}$ – мощность, потребляемая испытательным оборудованием j -го вида при выполнении m -го метода испытаний, кВт;

$3т$ – часовая тарифная ставка инженера-испытателя, руб./ч;

$K_{фс}$ – коэффициент, учитывающий взносы в ФСС.

Общая величина прямых расходов в составе себестоимости выполнения рассматриваемого метода испытаний определяется путем суммирования вышеперечисленных расходов:

$$P_{прм} = P_{этм} + P_{зпм} + P_{фсм}. \quad (21)$$

3.3. Калькулирование косвенных расходов

При калькулировании косвенных расходов учитываются как технико-экономические особенности использования испытательного оборудования, так и общеэкономические закономерности формирования затрат.

3.3.1. Расходы на содержание испытательного оборудования

Расходы по статье «Содержание испытательного оборудования» включают в себя следующие виды затрат: амортизационные отчисления ($A_{ио}$), затраты на поверку ($P_{пи}$) и на техническое обслуживание оборудования ($P_{ои}$).

Расчет расходов на содержание испытательного оборудования, связанных с проведением конкретного метода вида испытаний, проводится в три стадии. На первой стадии определяются годовые расходы по каждому виду испытательного оборудования ($P_{соj}$), руб. Для этого рассчитываются все составляющие расходов, которые затем суммируются:

$$A_{иоj} = C_{оj} / T_{сij} \quad (22)$$

$$P_{пi,j} = C_{пj}/T_{пj}, \quad (23)$$

$$P_{оi,j} = 3о_{иj}/То_{иj}, \quad (24)$$

$$P_{соj} = Аиоj + P_{пi,j} + P_{оi,j} \quad (25)$$

где $C_{оj}$ и $C_{пj}$ – балансовая стоимость и стоимость услуг по поверке j -го вида испытательного оборудования, руб.;

$3о_{иj}$ – средние затраты на проведение разового технического обслуживания j -го вида испытательного оборудования, руб.;

$T_{пj}$, $Т_{пj}$ и $То_{иj}$ – срок службы, периодичность поверки и технического обслуживания j -го вида испытательного оборудования, лет.

На второй стадии определяются расходы на содержание каждого вида оборудования, используемого при проведении рассматриваемого метода испытаний ($P_{соjм}$), руб. При их расчете учитывается характер использования испытательного оборудования. В зависимости от этого для расчета применяются различные формулы:

а) если оборудование используется исключительно в одном виде испытаний, то расходы, приходящиеся на одно испытание, рассчитываются по формуле:

$$P_{соjм} = P_{соj}/N_{гм}, \quad (26)$$

б) если оборудование используется в двух и более видах испытаний, то расходы, приходящиеся на одно испытание, рассчитываются следующим образом:

$$P_{соjм} = P_{соj} \cdot т_{иоjм} \cdot (N_{обрм}/N_{оиm}) / (\Phi_{оj} \cdot K_{зj}), \quad (27)$$

где $K_{зj}$ – коэффициент загрузки j -го вида испытательного оборудования, определяемый из баланса времени его использования всеми видами испытаний.

На третьей стадии производится суммирование расходов на содержание оборудования по всем видам оборудования, используемым при проведении рассматриваемого метода испытаний:

$$P_{соm} = \sum_j P_{соjм} \quad (28)$$

где $P_{соm}$ – искомая величина расходов на содержание испытательного оборудования, используемого при выполнении m -го метода испытаний, руб.

3.3.2. Расходы на содержание помещений ИЛ

Расходы по статье «Содержание помещений ИЛ» включают в себя следующие виды затрат: амортизацию зданий ($A_{зд}$), освещение помещений и питание ПК ($P_{ок}$), хозяйственно-бытовое водоснабжение ($P_{вб}$), а также отопление ($P_{тп}$) и техническое обслуживание ($P_{оп}$) помещений.

Расчет расходов на содержание помещений ИЛ, связанных с проведением рассматриваемого метода вида испытаний, также проводится в три стадии. На первой стадии определяются величина расходов по всей ИЛ в целом. При проведении этого расчета используются данные о потреблении коммунальных услуг (см. п. 2.4.), а также следующие формулы:

$$A_{зд} = (C_{зд} / T_{сз}) \cdot (S_{ил} / S_{зд}), \quad (29)$$

$$P_{ок} = Ц_{эл} \cdot П_{эл}, \quad (30)$$

$$P_{от} = Ц_{тэ} \cdot П_{тэ}, \quad (31)$$

$$P_{вб} = Ц_{вк} \cdot П_{вб}, \quad (32)$$

$$P_{тп} = P_{ти} + P_{тз} \cdot (S_{ил} / S_{зд}), \quad (33)$$

$$P_{сп} = A_{зд} + P_{ок} + P_{от} + P_{вб} + P_{тп}, \quad (34)$$

где $C_{зд}$ и $S_{зд}$ – балансовая стоимость и суммарная полезная площадь здания, в котором располагается ИЛ, руб.;

$T_{сз}$ – срок службы здания, лет;

$Ц_{тэ}$ – цена тепловой энергии, руб./Гкал;

$Ц_{вк}$ – сумма цен водоснабжения и канализации, руб./м³;

$P_{тп}$ – среднегодовые расходы на текущий ремонт помещений ИЛ, руб.;

$P_{тз}$ – среднегодовые расходы на текущий ремонт здания, в котором располагается ИЛ, руб.

На второй стадии определяются расходы на содержание площади, занимаемой каждым видом испытательного оборудования, используемого при выполнении рассматриваемого метода испытаний ($P_{спjм}$), руб./ед. При этом используются расчетные методы, аналогичные тем, что применялись при расчете затрат по статье «Содержание испытательного оборудования» (формулы (26) и (27)):

а) если оборудование применяется исключительно в одном виде испытаний, то расходы, приходящиеся на одно испытание, определяются по формуле:

$$P_{спjм} = P_{сп} \cdot S_j \cdot K_{доп} / (S_{ил} \cdot N_{гм}), \quad (35)$$

где $K_{доп}$ – коэффициент, учитывающий необходимую дополнительную площадь помещения ИЛ:

$$K_{доп} = 1 + S_{доп} / (S_{о} (S_{п}) + S_{доп}). \quad (36)$$

б) если оборудование применяется в двух и более видах испытаний, то расходы, приходящиеся на одно испытание, определяются по формуле:

$$P_{спjм} = P_{сп} \cdot (S_j \cdot K_{доп} / S_{ил}) \cdot т_{испjм} \cdot (N_{обрм} / N_{оиm}) / (\Phi_{оj} \cdot K_{зj}) \quad (37)$$

На третьей стадии производится суммирование расходов на содержание площади по всем видам оборудования, используемым при проведении рассматриваемого метода испытаний:

$$P_{спm} = \sum_j P_{спjм} \quad (38)$$

где $P_{спm}$ – искомая величина расходов на содержание площади ИЛ, используемой при выполнении m -го метода испытаний, руб.

3.3.3. Расходы на управление ИЛ

Статья «Расходы на управление ИЛ» включает в себя следующие затраты:

- заработная плата руководителя ИЛ со взносами в ФСС;

- офисные расходы;

- доленое содержание руководства предприятия.

Иллюстративный пример расчета годовой суммы управленческих расходов ИЛ приведен в работе [6].

Величина управленческих расходов, приходящихся на одно испытание, определяется с учетом доли трудозатрат на проведение рассматриваемого вида испытаний в суммарной трудоемкости работ, проводимых ИЛ, т. е. по следующей формуле:

$$P_{ум} = P_{ул} \cdot T_{нм} / (T_{ил} \cdot K_{нл}), \quad (39)$$

где $P_{ум}$ – управленческие расходы при выполнении m -го метода испытаний, руб.;

$P_{ул}$ – годовая сумма расходов по управлению ИЛ, руб.;

Общая величина косвенных расходов в составе себестоимости выполнения m -го метода испытаний определяется путем суммирования расходов на содержание испытательного оборудования, содержание помещений и управленческих расходов:

$$P_{крm} = P_{соm} + P_{спm} + P_{ум}. \quad (40)$$

4. Отнесение расходов на испытания на себестоимость продукции из пластмасс

Калькулирование себестоимости проведения испытаний позволяет приступить к решению наиболее сложной проблемы – отнесению расходов на испытания на себестоимость продукции. Разрабатываемая методика должна обеспечивать адресное списание расходов на проведение каждого испытания на себестоимость производства соответствующего вида продукции.

В отрасли переработки пластмасс ПСИ проводятся применительно к каждой выпущенной партии продукции, в то время как ПИ могут проводиться как для обеспечения выпуска каждого вида продукции, так и определенной номенклатуры продукции. Поэтому поставленная проблема сводится к решению следующих задач:

а) установление соответствия между совокупностью номенклатурных позиций выпущенной продукции и перечнем выполненных для нее испытаний;

б) распределение суммы расходов на выполнение комплекса испытаний по номенклатуре выпущенной продукции в соответствии с выбранной методикой.

Далее конкретизируем сформулированный подход применительно к рассматриваемым производствам термоусадочных пленок, труб для газопроводов и литевых изделий хозяйственно-бытового назначения.

4.1. Пленочная продукция

В соответствии с НТД на термоусадочную пленку [2], ПСИ подвергается каждая партия выпущенной продукции. В связи с этим, затраты на выполнение ПСИ, приходящиеся на 1 т пленочной продукции данного вида, определяются как отношение годовой суммы расходов на проведение ПСИ к годовому объему выпущенной продукции:

$$З_{пi} = K_{пi} \cdot \sum_m C_{пm}^e / \sum_k A_{пik}, \quad (41)$$

где $З_{пi}$ – затраты на ПСИ в расчете на 1 т пленочной продукции i -го вида, руб./т;

$C_{пm}^e$ – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПСИ пленочной продукции, руб.;

В случае если объемы выпуска отдельных видов и типоразмеров пленочной продукции сильно варьируются в различные периоды планирования, но при этом суммарный объем выпуска продукции остается в целом стабильным, целесообразно определять усредненный показатель затрат на проведение ПСИ на 1 т продукции рассматриваемого производства. Расчет проводится по формуле:

$$З_{пс} = \sum_i (K_{Ti} \cdot \sum_m C_{Tm}^c) / \sum_k A_{Tik} \quad (42)$$

где $З_{пс}$ – среднегодовые затраты на выполнение ПСИ в расчете на 1 т продукции, руб./т;

В соответствии с НТД [2], ПИ проводятся 1 раз в три месяца выборочным методом, т.е. вне привязки к номенклатуре выпускаемой продукции. Это означает, что затраты на выполнение ПИ могут быть определены только в расчете на усредненную тонну продукции. Учитывая, что важным фактором является размер испытываемой партии продукции, при проведении плановых расчетов целесообразно исходить из среднего размера партии выпускаемой продукции и соответствующего ему среднегодового количества выполняемых испытаний (см. пункт 1.2.1.):

$$З_{пп} = \sum_m (N_{ппm} \cdot C_{им}^n) / \sum_k A_{Tik} \quad (43)$$

где $З_{пп}$ – среднегодовые затраты на выполнение ПИ в расчете на 1 т продукции, руб./т;

$C_{им}^n$ – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПИ пленочной продукции, руб.

Полные среднегодовые затраты на выполнение испытаний, приходящихся на 1 т пленочной продукции ($З_{п}$), определяются как сумма затрат на выполнение ПСИ и ПИ:

$$З_{п} = З_{пс} + З_{пп} \quad (44)$$

Таким образом, утвержденный порядок проведения ПИ пленочной продукции не позволяет определять затраты на выполнение испытаний в расчете на каждый вид производимой пленочной продукции, но делает возможным рассчитывать усредненные затраты на 1 т продукции по всему производству в целом.

4.2. Трубная продукция

В соответствии с НТД на напорные трубы [3], ПСИ подвергается каждая партия выпущенной продукции. С учетом этого, затраты на выполнение ПСИ, приходящиеся на единицу трубной продукции данного типоразмера, определяются как отношение годовой суммы расходов на проведение ПСИ к годовому объему выпуска продукции:

$$З_{тс_i} = K_{Ti} \cdot \sum_m C_{Tm}^c / \sum_k A_{Tik}, \quad (45)$$

где $З_{тс_i}$ – затраты на ПСИ на единицу трубной продукции i -го типоразмера, руб./т.м;

K_{Ti} – количество партий трубной продукции i -го типоразмера, выпущенное в течение года, ед;

C_{Tm}^c – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПСИ трубной продукции, руб.;

A_{Tik} – объем k -ой партии трубной продукции i -го типоразмера, выпущенной в течение года, т. м.;

$k = 1, 2, \dots K_{Ti}$ – порядковые номера партий трубной продукции i -го типоразмера, выпущенной в течение года;

$i = 1, 2, \dots I_t$ – порядковые номера типоразмеров выпускаемой трубной продукции.

В соответствии с НТД [3], одна часть ПИ проводится для определенной группы типоразмеров, а другая часть – для всей номенклатуры выпускаемой трубной продукции в целом. Поэтому расчетная формула для определения расходов на выполнение ПИ на единицу трубной продукции должна иметь две составляющие.

Важным вопросом является выбор метода распределения расходов на выполнение ПИ по ассортименту выпускаемой продукции. В работе [7] показано, что из трех возможных способов наиболее объективным является распределение пропорционально массе (тоннажу) выпускаемой трубной продукции.

С учетом вышеизложенного, расчетная формула выглядит следующим образом:

$$З_{тп_i} = (\sum_m C_{Tmg}^n \cdot N_{гтmg}) \cdot D_{г_i} / A_{Ti} + \sum_m (C_{Tm}^n \cdot N_{гтm}) \cdot D_{н_i} / A_{Ti} \quad (46)$$

где $З_{тп_i}$ – затраты на ПИ на единицу трубной продукции i -го типоразмера, руб./т.м;

C_{Tmg}^n – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПИ g -го типоразмера-представителя трубной продукции, руб.;

$N_{гтmg}$ – годовое количество ПИ g -го типоразмера-представителя трубной продукции, выполняемых m -ым методом, ед.;

$g = 1, 2, \dots G_x$ – перечень типоразмеров трубной продукции, относящихся к x -ой номенклатурной группе;

$x = 1, 2, 3, 4$ – порядковые номера номенклатурных групп трубной продукции;

$A_{Ti} = \sum_k A_{Tik}$ – годовой объем выпуска i -го типоразмера трубной продукции, т.м.

C_{Tm}^n – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПИ всей номенклатуры продукции, руб.;

$D_{г_i}$ и $D_{н_i}$ – массовые доли годового объема выпуска i -го типоразмера трубной продукции в объеме выпуска соответствующей номенклатурной группы продукции и всего ассортимента продукции в целом, определяемые по формулам:

$$D_{г_i} = M_{Ti} \cdot A_{Ti} / (\sum_g M_{Tg} \cdot A_{Tg}) \quad (47)$$

$$D_{н_i} = M_{Ti} \cdot A_{Ti} / (\sum_i M_{Ti} \cdot A_{Ti}) \quad (48)$$

где M_{Ti} – удельный вес i -го типоразмера трубной продукции, кг/м; M_{Tg} и A_{Tg} – удельный вес и годовой объем выпуска типоразмеров трубной продукции, относящихся к рассматриваемой номенклатурной группе продукции.

Полные среднегодовые затраты на выполнение испытаний на единицу трубной продукции конкретного типоразмера ($З_{т_i}$), определяются как сумма затрат на выполнение ПСИ и ПИ:

$$З_{т_i} = З_{тс_i} + З_{тп_i} \quad (49)$$

4.3. Литьевые изделия хозяйственно-бытового назначения

В соответствии с НТД [4], испытания изделий хозяйственно-бытового назначения проводятся для каждого вида выпускаемой продукции: ПСИ – в соответствии с количеством выпущенных партий, а ПИ – не реже чем 1 раз в полгода. Поэтому расчет затрат на выполнение испытаний на единицу литевой продукции не вызывает серьезных затруднений.

Расчет затрат проводится по каждому виду продукции с использованием величин годового количества изготавливаемых партий продукции и периодичности проведения ПИ по следующей формуле:

$$З_{л_i} = ((\sum_m C_{лmi}^c \cdot K_{лi} + \sum_m C_{лmi}^n / T_{пл}) / A_{лi}) \quad (50)$$

где $З_{л_i}$ – полные среднегодовые затраты на выполнение испытаний в расчете на единицу измерения i -го вида литевой продукции, руб./т. шт.;

$C_{лmi}^c$ и $C_{лmi}^n$ – себестоимость выполнения m -го метода испытаний, используемого при проведении ПСИ и ПИ i -го вида литевой продукции, руб.;

$K_{лi}$ – количество партий i -го вида литевой продукции, выпущенное в течение года, ед.;

$T_{пл}$ – периодичность проведения ПИ, лет;

$A_{лi}$ – годовой объем выпуска i -го вида литевой продукции, шт.

5. Информационное обеспечение

Учет затрат на испытания продукции в системе проводимых на предприятии технико-экономических и плановых расчетов требует использования большого количества вводных данных, совокупность которых может быть разделена на три основные группы.

Первая группа: состав испытываемой продукции, перечень показателей ее качества и периодичность их определения, а также количество испытываемых образцов. К этой же группе показателей относятся нормы времени персонала ИЛ, затрачиваемые на проведение испытаний.

Вторая группа: состав и стоимость каждого вида испытательного оборудования, затраты на проведение поверки и ее периодичность, а также занимаемая площадь с учетом зоны обслуживания. В эту же группу входят данные о времени использования оборудования и расходе электроэнергии при определении каждого показателя качества продукции.

Третья группа данных возникает при привлечении сторонней организации для проведения частичных или полных испытаний продукции. В этом случае для проведения расчетов используется следующая информация:

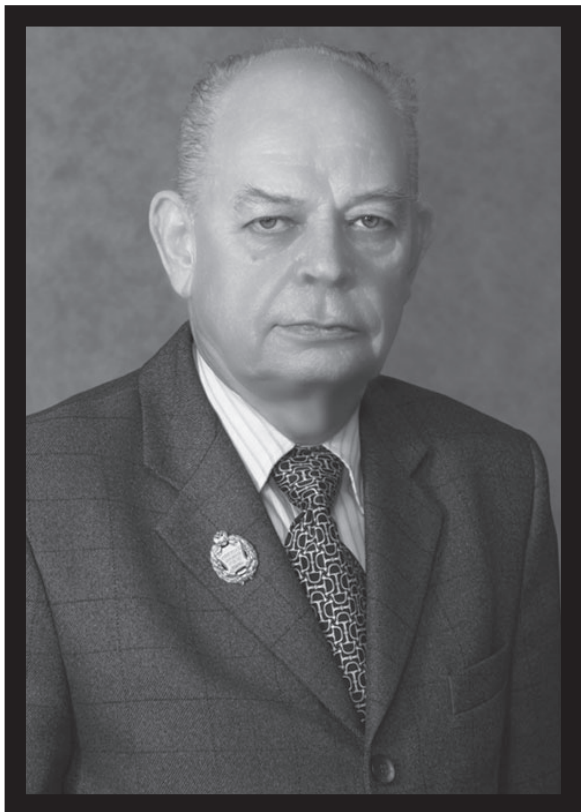
- перечень испытываемой продукции и определяемых показателей качества;
- цена определения каждого показателя (с учетом типоразмера продукции);
- объем проводимых испытаний и срок их выполнения.

Заключение

Разработанные и изложенные в настоящей статье методы определения необходимого количества ПСИ и ПИ, расчета затрат на проведение испытаний, а также их отнесения на себестоимость продукции целесообразно применять в условиях развитой внутренней экономики предприятия. Речь идет о том, что в первую очередь должны быть разработаны нормы расхода основных и вспомогательных материалов, а также технологической энергии, организовано нормирование труда основного, вспомогательного и складского персонала, внедрено аналитическое калькулирование себестоимости по видам продукции [8]. Такой подход объясняется тем, что удельный вес расходов на испытания продукции в себестоимости производства продукции (0,5–1,5% [7]) сопоставим с аналогичным показателем таких статей расходов, как вспомогательные материалы (до 1,5% [9]) и технологическая энергия (0,91–2%), однако методика их расчета значительно сложнее, чем других статей затрат. Поэтому анализ и планирование затрат на проведение испытаний в качестве отдельной калькуляционной статьи себестоимости продукции должно являться заключительным этапом создания внутренней экономики предприятия.

Литература

1. Приказ Минпромэнерго РФ от 23.08.2006 N 200 «Об утверждении порядка определения состава затрат на производство продукции оборонного назначения, поставляемой по государственному оборонному заказу».
2. ГОСТ 25 951-83. Пленка полиэтиленовая термоусадочная. Технические условия. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2007. – 14 с.
3. ГОСТ 18 599-2001. Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2008. – 38 с.
4. ГОСТ Р 50 962-96. Посуда и изделия хозяйственного назначения из пластмасс. Общие технические условия. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2008. – 28 с.
5. Налоговый кодекс РФ. Части первая и вторая: текст с последними изменениями и дополнениями на 2 февраля 2020 г. — М.: Эксмо, 2020. — 1248 с.
6. Крайнов М.С., Алмаева Л.С. Экономика испытаний: сравнительный анализ текущих расходов и уровня цен // Полимерные материалы. – 2019. – № 7, с. 46–52.
7. Крайнов М. С. Методика прямого отнесения расходов на испытания на себестоимость продукции // Полимерные материалы. – 2020. – № 1, с. 57–61; № 2, с. 52–57; № 3, с. 52–55.
8. Крайнов М.С. Экономика производств по переработке пластмасс. Техничко-экономический анализ и калькулирование себестоимости продукции. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2018. – 288 с.
9. Крайнов М. С. Нормирование расхода вспомогательных и упаковочных материалов на предприятиях по переработке пластмасс. // Полимерные материалы. – 2018 – №2, с. 44–47.



Шершнев Владимир Андреевич

12.04.1932 - 23.03.2021

24 марта 2021 года на 89-м году жизни скончался старейший сотрудник Российского технологического университета, член редколлегии журнала «Пластические массы» Владимир Андреевич Шершнев.

Выпускник МИТХТ им. М.В. Ломоносова 1955 года, ученик Б.А. Догадкина В.А. Шершнев 62 года проработал в РТУ (МИТХТ). С 1964 по 1973 год был проректором по учебной работе МИТХТ им. М.В.Ломоносова, а затем – с 1974 по 2008 год – бессменным заведующим кафедрой «Химии и физики полимеров и полимерных материалов» имени Б.А. Догадкина. С 2008 по 2020 год В.А. Шершнев работал в должности профессора кафедры «Физики и химии материалов» имени Б.А. Догадкина.

Заслуженный работник высшей школы РФ, Почетный работник высшего образования России, Почетный работник науки и техники РФ, Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова Владимир Андреевич Шершнев был награжден орденом Дружбы народов, медалью «За доблестный труд», медалью «Ветеран труда», отмечен знаком «Отличник Миннефтехимпрома СССР».

В.А. Шершнев являлся признанным специалистом мирового уровня в области создания сетчатых структур в эластомерных композициях, изучения механизмов серной вулканизации, совершенствования рецептур резиновых смесей. Им был впервые обоснован топохимический механизм реакций вулканизации, а работы по этой тематике получили мировое признание.

Всего В.А. Шершневым опубликовано 420 статей и тезисов докладов, получено 30 авторских свидетельств, написано 19 учебников, учебных и учебно-методических пособий. В течение длительного времени он являлся членом трех диссертационных советов по присуждению ученых степеней докторов и кандидатов наук, членом Экспертного совета ВАК по Химической технологии с 1982 г. по 2007 г. Работал в редколлегиях журналов «Пластические массы», Известия вузов: Серия химия и химическая технология, «Каучук и резина».

Учебник «Химия и физика полимеров», по которому и сегодня учатся студенты, изданный в соавторстве с В.Н. Кулезневым, был переведен на несколько языков.

За период работы на кафедре В.А. Шершневым подготовлено более 600 выпускников, 26 кандидатов и докторов наук.

Профессор Шершнев В.А. – автор нескольких курсов, реализуемых в настоящее время при подготовке студентов бакалавриата и магистратуры направления «Материаловедение и технологии материалов».

Начиная с 60-х годов Шершнев В.А. неоднократно работал и читал лекции за рубежом, в том числе, в Бирме (Мьянма), Болгарии, ГДР, Польше, США (лекции на английском языке).

Владимир Андреевич был выдающимся учёным и настоящим патриотом своего института. Он был интеллигентным и добрым человеком, с прекрасным чувством юмора, замечательно пел и был душой своего коллектива.

Светлая память о Владимире Андреевиче Шершневе навсегда сохранится в наших сердцах.