

Юбилей!

- ◇ Владиславу Витальевичу Ковриге – 85.
Поздравляем! 3
- ◇ Методика определения высокотемпературного коэффициента трения. **В.В. Коврига, А.С. Васильева, А.И. Маликов** 4
- ◇ Невозможность формирования эффективной сетки шитого полиэтилена при высокотемпературном пероксидном сшивании. **В.В. Коврига, Т.Ф. Орешикова, И.Н. Пятин** 6
- ◇ Определение износа при испытании методом EN 295-3 с использованием стандарта на обработку мультипиковых кривых ИСО 6133. **В.В. Коврига, Л.Г. Курманина, В.В. Севастьянов, В.Р. Гумен** 7

Структура и свойства

- ◇ Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью. **И.Д. Симонов-Емельянов, Д.Д. Кречетов, К.И. Харламова** 10
- ◇ Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокомпозитов. **С.В. Авдейчик, В.А. Гольдаде, В.А. Струк, А.С. Антонов, А.Н. Лесун** 13

- ◇ Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. **А.В. Марков, В.А. Марков, А.С. Чижов** 18

Синтез и технология полимеров

- ◇ Способы получения материалов и композиций на основе полиэтилентерефталата и их свойств. **З.С. Хасбулатова, Р.С. Джамбулатов** 24

Применение

- ◇ Исследование основных характеристик органокомпозитов, применяемых для баллистической защиты. **Т.В. Морозова, Е.В. Куприянова, В.С. Осипчик, К.А. Яковлева** 27
- ◇ Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления. **О.И. Абрамушкина, М.И. Узорина, П.В. Суриков, О.Б. Ушакова** 29
- ◇ Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож. **Н.В. Евсюкова, Г.М. Коваленко, Е.С. Бокова** 36
- ◇ Перспективы использования полимерных композиционных материалов при изготовлении протезов (обзор). **П.Н. Тимошков, М.Н. Усачева, А.В. Хрульков, Л.Н. Григорьева** 40

Сырьё и вспомогательные материалы

- ◇ Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности. **А.Н. Трофимов, Л.В. Плешков, А.В. Байков** 44

Переработка

- ◇ Условия отверждения ненасыщенных полиэфиров из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата. **А.Б. Жураев, Ф.А. Магруппов, М.Г. Алимухамедов** 47

Экология

- ◇ Преимущества применения цеолитных катализаторов на установках производства кумола. **Д.Х. Сафин, Р.Т. Зарипов, М.Г. Хайруллин, В.А. Смолко, В.И. Гайнуллин** 50

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. 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 28.06.2021 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 508

www.macizdat.ru

e-mail: info@macizdat.ru

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



**Титульному редактору
журнала
«Пластические массы»
ВЛАДИСЛАВУ ВИТАЛЬЕВИЧУ
КОВРИГЕ
85 лет.
*Поздравляем!***

10 апреля 2021 года исполнилось 85 лет титульному редактору журнала «Пластические массы», директору по науке и развитию Группы ПОЛИМЕРТЕПЛО в составе Группы ПОЛИПЛАСТИК Владиславу Витальевичу Ковриге.

Владислав Витальевич является кадровым работником химической отрасли. Своё вхождение в химию он начал в 1953 году, когда поступил на факультет технологии резины Московского института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

В 1958 году Владислав Витальевич с отличием окончил институт и был направлен на работу в проблемную лабораторию полимеров МИТХТ, где, обучаясь в заочной аспирантуре у профессора В.Е. Гуля, выполнил диссертационную работу по механическим свойствам резин и термопластов. В 1963 году пришёл на работу начальником лаборатории механических испытаний Научно-исследовательского института пластмасс Министерства химической промышленности СССР, где прошёл все ступени служебной лестницы, а именно: начальник лаборатории, начальник отдела, заместитель директора по научной работе.

С 1981 года он был переведён на должность генерального директора Научно-производственного объединения «Норпласт» – директора Научно-исследовательского института композиционных (наполненных) полимерных материалов. В состав объединения входил и Кусковский химический завод.

В 1986 году НПО «Норпласт» было включено в состав Института пластмасс, где Владислав Витальевич стал работать заместителем генерального директора по научной работе.

В 1988 году общее собрание трудового коллектива избрало В.В. Ковригу директором Института и Объединения сроком на 5 лет. После того, как институт перешёл в собственность М.Б. Ходорковского, В.В. Коврига уволился из НИИПМ и перешёл на работу в Группу ПОЛИПЛАСТИК, где и работает по настоящее время.

В начале 90-х годов приказом по Минхимпрому Владислав Витальевич Коврига был назначен главным редактором журнала «Пластические массы». В 2015 году перешёл на должность титульного редактора, передав должность главного редактора профессору Николаю Ивановичу Прокопову.

Таким образом, общий стаж работы Владислава Витальевича Ковриги на предприятиях химии составляет почти 60 лет.

Российский союз химиков высоко оценил работу Владислава Витальевича, в дополнение к ранее врученному ему ордену Трудового красного знамени (1971 г.) он был награждён знаками «За заслуги в развитии химической индустрии» 1-й и 2-й степени (2011 и 2016 гг.). В 2021 году Президент Российского Союза химиков Виктор Петрович Иванов вручил Владиславу Витальевичу Ковриге удостоверение лауреата премии им. Л.А. Костандова.

Всю жизнь, начиная с 1951-го года, Владислав Витальевич занимался парусным спортом. Последнюю регату «Студенческий кубок в 32-х футовом классе» он выиграл в 2014 году в возрасте 78 лет.

Своё 85-летие Владислав Витальевич отметил вместе со сослуживцами. Более шестидесяти человек (с соблюдением ковидных правил безопасности) подняли тост за здоровье юбиляра, чего и мы ему желаем!

Редакция журнала «Пластические массы»

В соответствии со сложившейся традицией Владислав Витальевич представил к публикации в журнале три статьи по основным направлениям своей исследовательской работы.

Методика определения высокотемпературного коэффициента трения

A method for determining the high-temperature coefficient of friction

В.В. КОВРИГА¹, А.С. ВАСИЛЬЕВА¹, А.И. МАЛИКОВ²

V.V. KOVRIGA¹, A.S. VASIL'EVA¹, A.I. MALIKOV²

¹ ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО», ² ЗАО «Завод АНД Газтрубпласт»

¹ POLYMERTEPLO Group, ² AND Gaztrubplast plant

kovriga@polyplastic.ru

Разработан метод оценки коэффициента трения при высоких температурах до 220°C в термокамере разрывной машины. Показано, что коэффициент трения движения при изменении температуры от 25°C до 220°C изменяется от 0,04 до 0,1. В разработанной методике определяется коэффициент трения покоя и коэффициент трения скольжения. Коэффициент трения покоя при температуре от 25°C до 220°C изменяется от 0,06 до 0,13.

Ключевые слова: коэффициент трения покоя, коэффициент трения скольжения при температуре выше 200°C, фторопластовые покрытия для высокотемпературной эксплуатации, определение коэффициента трения на разрывной машине

A method for estimating the coefficient of friction at high temperatures up to 220°C in the thermal chamber of a bursting machine has been developed. It is shown that the coefficient of kinetic friction with a change in temperature from 25°C to 220°C varies from 0.04 to 0.1. In the developed method, the coefficient of static friction and the coefficient of kinetic friction are determined. The coefficient of static friction at a temperature of 25°C to 220°C varies from 0.06 to 0.13.

Keywords: the coefficient of static friction, the coefficient of kinetic friction at a temperature above 200°C, fluoroplastic coatings for high-temperature operation, the determination of the coefficient of friction on the breaking machine

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-4-5

Введение

Приборы и методики определения коэффициента трения при высоких температурах, например, до 220°C, отсутствуют, в то время как потребность знания этих показателей существует, например, для расчёта сопротивления оснастки, покрытой фторопластовыми защитными покрытиями, снижающими коэффициенты трения на оснастке.

В связи с этим была разработана методика определения коэффициента трения в камере универсальной испытательной машины.

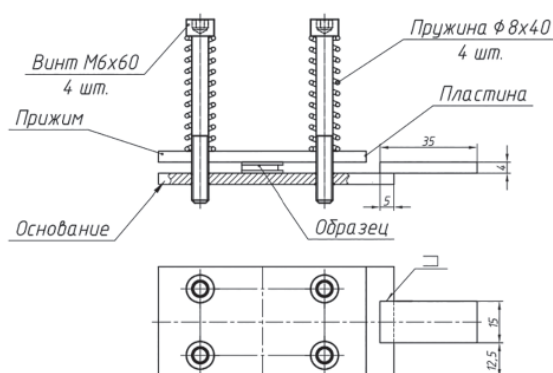


Рис. 1. Общий вид приспособления для определения коэффициента трения.

Коэффициент трения определяется в условиях, когда образец сшитого полиэтилена протаскивается между двух пластин, покрытых фторопластовым покрытием. Размеры пластин и размеры образца представлены на рис. 2 и 3.

Черными жирными линиями показана проволока для протаскивания образца сшитого полиэтилена между пластинами, покрытыми фторопластом.

Нагрузка на образец задаётся четырьмя пружинами сжатия, установленными в углах пластин, и определяется по величине перемещения, установленной на тарировочной кривой каждой из четырёх пружин.

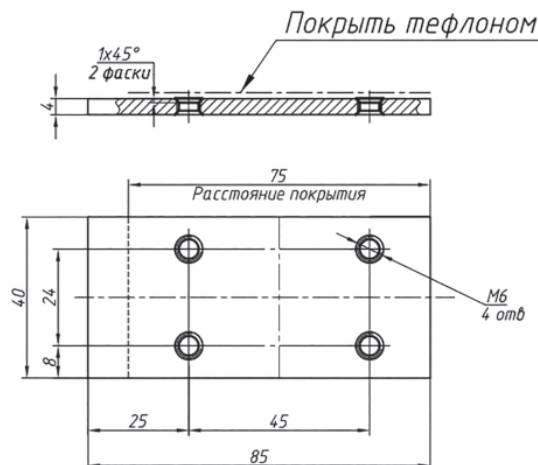


Рис. 2. Размеры пластин с фторопластовым покрытием.

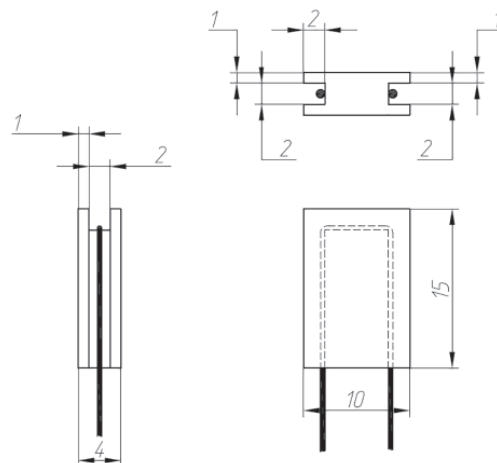


Рис. 3. Образец из сшитого полиэтилена для определения коэффициента трения.

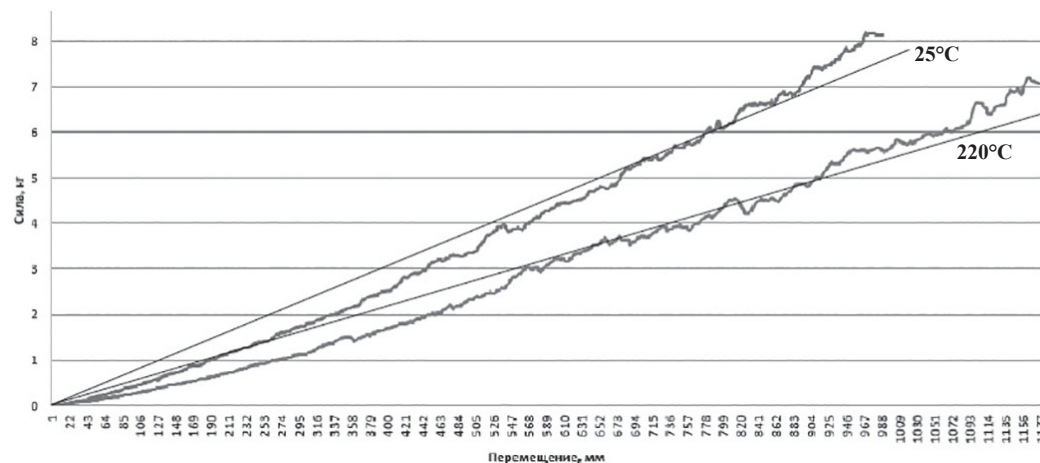


Рис. 4. Тарировочные кривые пружин сжатия при температурах 25 и 220°C.

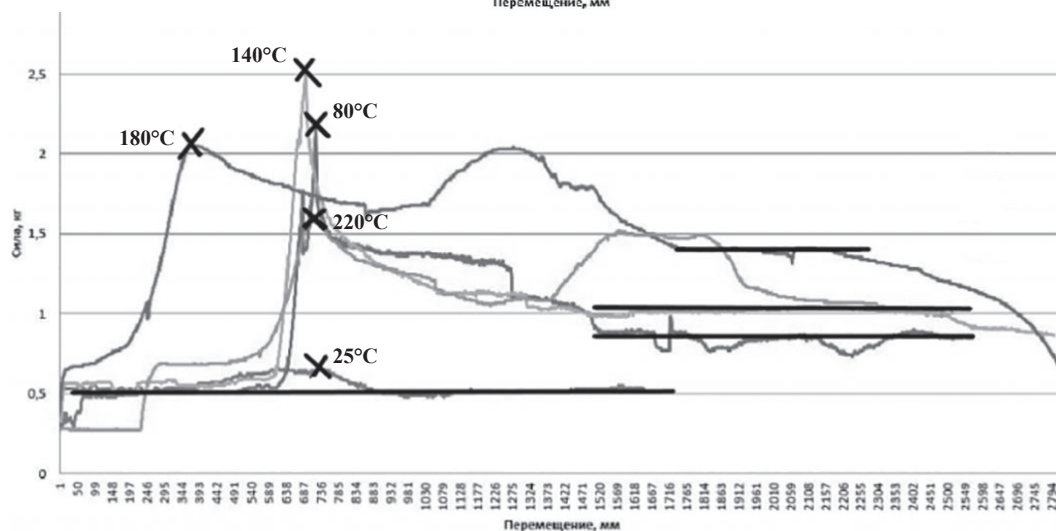


Рис. 5. Зависимость усилия протягивания от перемещения.

Согласно требованиям стандарта ГОСТ 11629-2017 «Пластмассы метод определения коэффициента трения» [1], испытательная машина должна обеспечивать:

- приложение к группе образцов нагрузки от 10 до 70 Н с использованием грузов, входящих в комплект испытательной машины;
- скорость скольжения образцов по плоскости контртела $(0,30 \pm 0,05)$ м/с.

При выполнении определения коэффициента трения при высокой температуре удаётся соблюсти уровень нагрузок, но не удаётся соблюсти высокий уровень скоростей скольжения, поэтому предлагаемые в методике нагрузки составляют величины порядка 60 Н (6 кг), а скорости скольжения – 1 мм/мин.

Самым важным фактором при нагружении является температурная зависимость жесткости пружин. На рис. 4 представлены экспериментально определенные жесткости пружин при температурах 25°C и 220°C.

Как видно из приведённых данных, несмотря на изготовление пружин, обеспечивающих стабильную жесткость при разных температурах, жесткость пружин существенно различается, составляя 0,3 при 220°C и 0,4 при 25°C. Это показывает, что тарировку рабочих пружин необходимо выполнять при каждой температуре испытания, задавать нагрузку на пластину с учётом экспериментально определенной жесткости пружин при температуре испытания.

Суммарная нагрузка, прилагаемая четырьмя пружинами, формируется из четырёх приблизительно одинаковых нагрузок, задаваемых каждой из пружин. В данном случае суммарная нагрузка составляла 6 кг (4 пружины по 1,5 кг).

Как видно из данных, приведенных на рис. 5, на каждой кривой есть пиковое значение, при котором начинается движение. По величине этого усилия определяется коэффициент трения покоя. На нижней части кривой хорошо выявляется стабильное усилие, возникающее при движении образца по пластинам, покрытым фторопластовой краской (горизонтальные линии на рис. 5). По значению этого усилия определяется коэффициент трения скольжения.

Поскольку коэффициент трения f определяется параметром скольжения по двум поверхностям, он рассчитывается по формуле, которая обычно используется для многосекционных дисковых тормозных устройств [2, 3]. В данном случае прилагаемая нагрузка 6 кг – удваивается. Формула расчета коэффициента трения:

$$f = F/2p,$$

где F – сила трения, Н, равная усилию протягивания образца на испытательной машине; p – суммарная нагрузка, приложенная четырьмя пружинами сжатия, Н.

Таблица 1. Зависимость коэффициента трения скольжения от температуры.

Нагрузка, кг	Температура, °C	Коэффициент трения
0,5	25	0,04
0,9	80	0,075
1	140	0,08
1,4	180	0,12
1,2	220	0,1

В таблице 1 приведены числовые значения коэффициента трения, определенные в изученном диапазоне температур. Как видно, при повышении температуры до 220°C коэффициент трения скольжения вырос в 2,5 раза.

Литература

1. ГОСТ 11629-2017 Пластмассы. Метод определения коэффициента трения.
2. Скутнев В.М. Тормозные системы легковых автомобилей. – Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт, 1983. – С. 81.
3. Машенко А.Ф. Методика расчета колодочных тормозов. – Автомобильная промышленность. – М.: Машиностроение, 1968. – С. 13–16.

Невозможность формирования эффективной сетки сшитого полиэтилена при высокотемпературном пероксидном сшивании

The impossibility of forming an effective network of crosslinked polyethylene during high-temperature peroxide crosslinking

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 процессы перекисного сшивания полиэтилена при повышенных температурах. Показано существенное снижение густоты полимерной сетки при температурах 225–230°C, что свидетельствует о высокой опасности перегрева в процессе сшивания.

Ключевые слова: высокотемпературное пероксидное сшивание полиэтилена, температура начала разложения сетки, температурный интервал между интенсивным сшиванием и разложением

The processes of peroxide crosslinking of polyethylene at high temperatures are considered. A significant decrease in the density of the polymer network at temperatures of 225–230°C is shown, which indicates a high risk of overheating during the crosslinking process.

Keywords: high-temperature peroxide crosslinking of polyethylene, temperature of the onset of network decomposition, temperature interval between intense crosslinking and decomposition

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-6-6

Ранее было показано [1] методами виброметрии эффективность сшивания перекисями порошка полиэтилена в диапазоне температур до 200–210°C. Одновременно были отмечены случаи высокотемпературного сшивания, где густота сетки была существенно ниже оптимальной. Целью настоящей работы было изучение процессов сшивания при высокотемпературном воздействии вплоть до температуры 230°C.

На рис. 1 приведены кривые зависимости крутящего момента от времени при температурах 205, 215, 225 и 230°C.

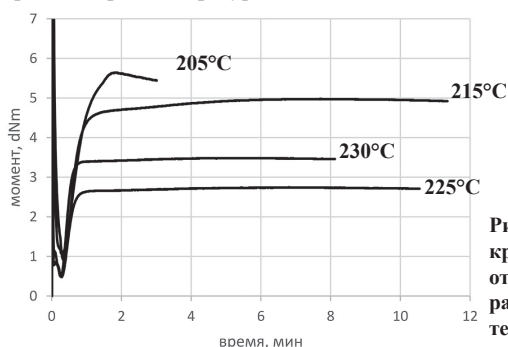


Рис. 1. Зависимость крутящего момента от времени при различных температурах.

Как видно из приведенных данных, при повышении температуры величина предельного момента систематически снижается, что говорит о резком снижении густоты сетки, оцененной по величине условно-равновесного модуля. Значения равновесного модуля оценивались по методике, изложенной в [2]. В таблице 1 представлены рассчитанные значения максимального момента, условно-равновесного модуля и молекулярной массы между узлами сетки.

Как видно, густота сетки, сформировавшейся при температуре 205°C, при переходе к температуре формирования 230°C снижает-

ся более чем в полтора раза, что свидетельствует о высокой опасности перегрева в процессе сшивания.

Высказанное положение подтверждается результатом определения степени сшивки по методике [3] на сшитых образцах, полученных в вулканетре и приведенных в таблице.

Вывод

Ранее полученные данные [4] о высокой опасности перегревов при перекисном сшивании подтверждены прямыми опытами по сшиванию в безроторном вулканетре.

Литература

1. 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 вулканетрах и ротационном вискозиметре системы плоскость-плоскость. – Полимерные материалы и технологии. Т5(2019), №1, с. 53–62.
2. В.В. Коврига, Т.Ф. Орешенкова, Д.С. Резниченко, Т.Т. Рахматулин, И.Н. Пятин, К.А. Евсеева. Оценка равновесного модуля сшитого полиэтилена при испытаниях на вулканетрах. – Каучук и резина, 2020, с. 158–161.
3. ISO 10147 Трубы и фитинги из полиэтилена сетчатой структуры. Оценка степени образования поперечных связей по содержанию геля.
4. Горбунова Т.Л. Системы термостабилизаторов для пероксидно-сшитого полиэтилена высокой плотности и оптимизированная технология получения труб для горячего водоснабжения – диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2010 г.

Таблица 1. Температурная зависимость параметров сшивания полиэтилена.

Температура, °C	Максимальный крутящий момент, dN·м	Условно-равновесный модуль при растяжении, E_e , Па	Мс, г/моль	Гель-фракция, %
205	5,6	11100000	1006	78
215	4,97	9900000	1157	79
225	2,72	5400000	2158	55
230	3,48	6900000	1703	64

Определение износа при испытании методом EN 295-3 с использованием стандарта на обработку мультипиковых кривых ИСО 6133

The variations of wear readings study according to EN 295-3 method using the ISO 6133 standard for analysis of multi-peak curves

B.B. КОВРИГА¹, Л.Г. КУРМАНИНА², В.В. СЕВАСТЬЯНОВ², В.Р. ГУМЕН¹

V.V. KOVRIGA¹, L.G. KURMANINA², V.V. SEVASTYANOV², V.R. GUMEN¹

¹ Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО

² Чебоксарский трубный завод

¹ POLYMERTEPLO Group

² Cheboksary Pipe Plant

kovriga@polyplastic.ru

Показано, что совокупность данных по потере толщины стенки при определении величины гидроабразивного износа представляет из себя мультипиковую кривую. Предпринята попытка определить величину износа в соответствии с требованиями ИСО 6133 «Обработка мультипиковых кривых». Показано, что такая обработка выявляет большие значения износа, чем полученные по стандарту EN 295-3.

Ключевые слова: гидроабразивный износ, кривые потери толщины, методы обработки мультипиковых кривых

It is shown that the set of data on the loss of wall thickness when determining the magnitude of hydroabrasive wear is a multi-peak curve. An attempt was made to determine the amount of wear in accordance with the requirements of ISO 6133 "Analysis of multi-peak traces". It has been shown that this treatment reveals higher wear values than those applied according to EN 295-3.

Keywords: waterjet wear, thickness loss curves, multi-peak curve processing methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-7-9

Испытания труб на износ по методике EN 295-3

Образец в виде половины трубы длиной 1000 ± 10 мм, разрезанной вдоль оси, закрывают по торцам заглушками [2]. Сверху образец закрывается герметичной крышкой. Образец устанавливается на платформу, которая отклоняется от горизонтали на $22,5^\circ$ вверх, а затем вниз. При этом абразив движется вдоль поверхности образца вверх и вниз, истирая его (рис. 1).

В качестве абразивного материала применяется абразив со следующими параметрами, определенными на основании ситового анализа:

- средний размер зерна M_p составляет 6 мм;
- размеры зерен, которые получают соответственно из 50, 80 и 20 массовых процентов материала, не должны превышать следующих величин: для d50 – 6 мм, для d80 – 8,4 мм, для d20 – 4,2 мм.

Образец заполняется абразивным материалом в указанном количестве массовых долей и доливается водой до уровня (38 ± 2) мм.

В таблице 1 представлены данные по количеству используемого в испытаниях абразива для труб диаметром до 500 мм.

Таблица 1. Количество абразива, используемое при испытаниях по EN 295-3 для труб различных диаметров.

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

Образец в виде половины трубы испытывается на протяжении 100000 циклов. Износ происходит при движении в продольном направлении. Эти колебания должны иметь синусоидальную форму и частоту 20 колебаний в минуту.

Одно колебание состоит из двух наклонов. Наклон производится от 0 до $-22,5^\circ$, затем до $+22,5^\circ$ и обратно до 0, соответственно, движение от 0 до $+22,5^\circ$, затем до $-22,5^\circ$ и обратно.

Износ измеряется на рабочей длине образца 700 мм, участки длиной 150 мм с двух концов остаются неучтенными. Измерения

снимаются не более чем каждые 10 мм, рассчитывается средняя глубина истирания, по которой измеряется износ. Полученное значение обозначает средний износ материала.

EN 295-3:2012 (D)

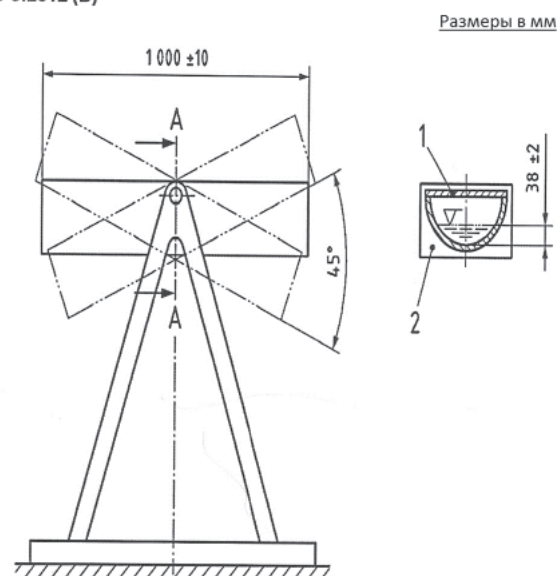


Рис. 1. Установка для испытания на износ по EN 295-3. 1 – крышка, 2 – заглушка.

Использованные материалы

В работе были использованы трубы из разных видов полиэтилена (таблица 2).

Среди международных стандартов, позволяющих оценивать износ труб, только стандарт EN295-3 позволяет получить данные для расчета ресурса.

Таблица 2. Перечень труб, использованных в испытаниях на износостойкость по EN 295-3.

№ образца	Материал	Геометрия SDR, наружный диаметр трубы	Наименование фирмы	Страна
1	2НТ11-9	SDR21-250×11,9	Казаньоргсинтез	Россия
2	ПЭ Hostalen CRP100RC	SDR17-630×37,4	LyondellBasell	Германия
4	ПЭ100 VESTOLEN A6060R 10000	SDR11-225×16,6	Sabir	Саудовская Аравия
5	Н 1000 PC	SDR17-315×18,7	SCG	Таиланд
6	ДЖИ ПЕКС-АМТ	225 мм	Газтрубпласт	Россия
7	G-PERT-75-АМТ/ДЖИ-ПЕРТ-75-АМТ 31,0 МПа	160 мм	Газтрубпласт	Россия

Полученные результаты

На рисунках показаны профили кривых потери толщины при разных циклах качания от 25000 до 100000. Ниже даны построения EN 295-3 для труб серий SDR 11, 17, 21 наружного диаметра 630–160 мм.

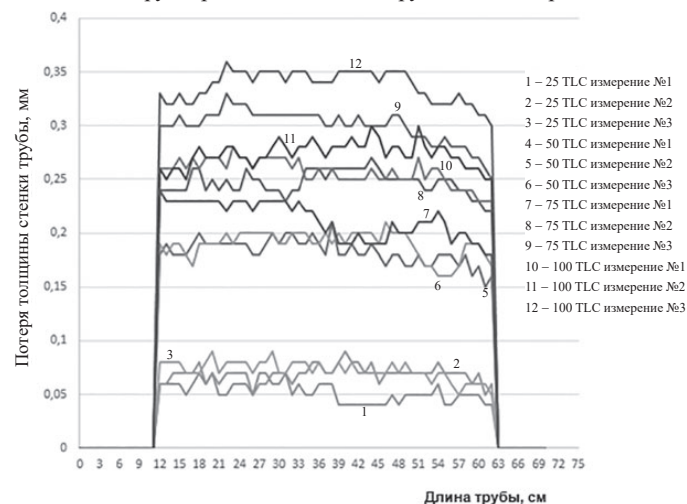


Рис. 2. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе 2НТ11-9 SDR 21 250×11,9.

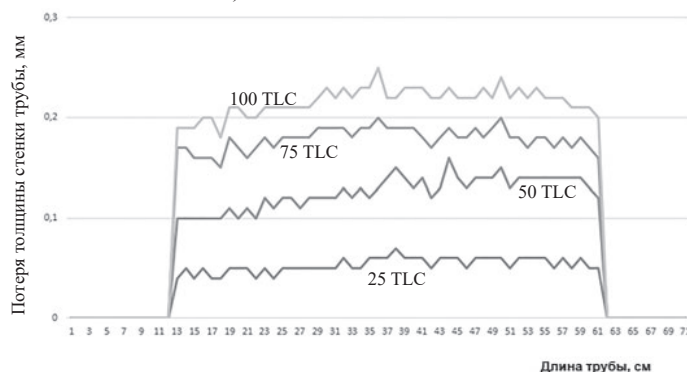


Рис. 3. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе ПЭ100 RC SDR17 630×37,4 мм.

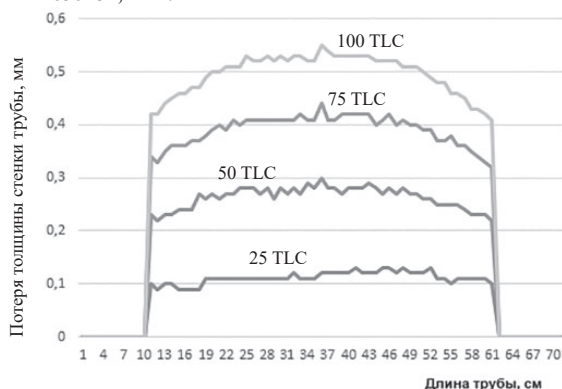


Рис. 4. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе ПЭ100 VESTOLEN A 6060R 10000 SDR11 225×20,5 мм.

Как видно из рисунков, кривая потери толщины при испытаниях по EN 295-3 является типичной мультипиковой кривой, поэтому для расшифровки данных метода EN 295-3 использовали методы оценки мультипиковых кривых по ИСО 6133 [3] из расчёта малого и высокого пика потерь толщин стенки. Стандарт ИСО 6133 включает 5 методов определения на мультипиковых кривых. Каждый из методов выдвигает свои требования к схеме проведения испытаний и к виду

мультипиковой кривой, поэтому трубы из различных материалов были оценены по различным вариациям:

- методом А были проанализированы трубы из полиэтилена 2 НТ11-9;
- методом В – трубы из материала ДЖИ ПЕКС;
- методом С были оценены трубы ДЖИ ПЕРТ 75;
- остальные трубы были оценены по методу D с определением среднего значения – медианы.

Поскольку все перечисленные методики оказались применимы к анализу мультипиковых кривых износа изученных материалов, метод Е стандарта ИСО 6133 в работе не использовался.

По методам оценки В и D было установлено до трех материалов, они дают одинаковое значение по потере толщины.

На рис. 8 показаны зависимости износа мультипикового и среднего метода. Величины износа по средней величине указаны на рис. 9 для каждого отдельного вида полиэтилена.

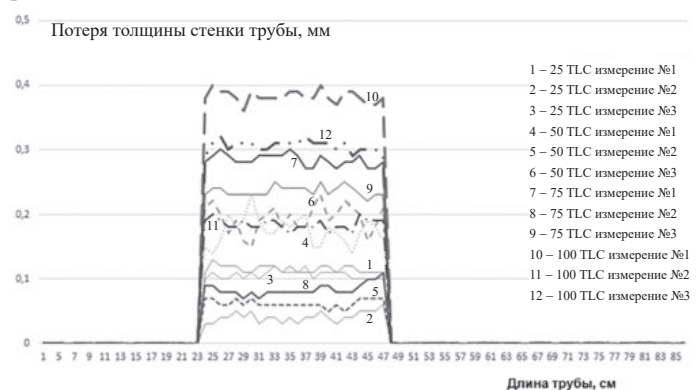


Рис. 5. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе ПЭ100 Н1000 PC SDR17 315×18,7 мм.

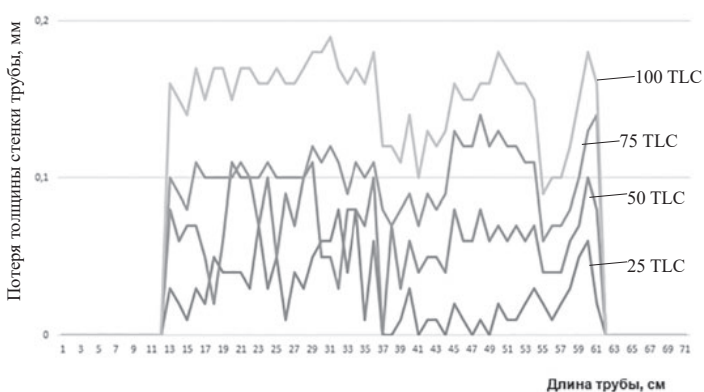


Рис. 6. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе ПЕКС 225 мм.

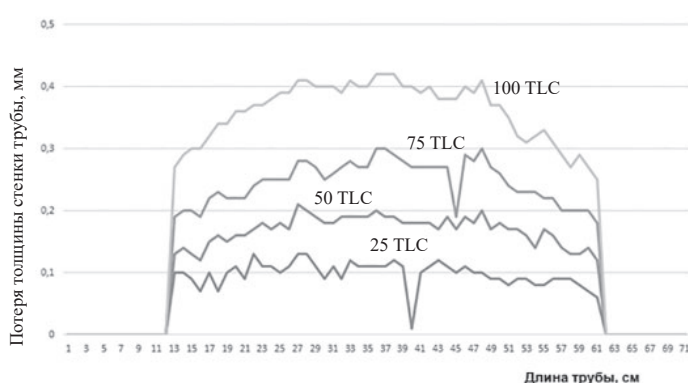


Рис. 7. Результаты испытаний по EN 295-3 на полимерной трубе ДЖИ ПЕРТ-75 160 мм.

Таблица 3. Определение толщины истирания методом мультипликативной оценки кривых при 100 000 циклах износа.

Материал	Изменения толщины стенки, мм								Медиана
	Величина пика	Порядковый № пика							
		1	2	3	4	5	6	7	
2НТ 11-9	+	0,33	0,36	0,35	0,35	0,33	0,32	0,31	0,32
	—	0,32	0,35	0,34	0,33	0,32	0,31	0,30	
ПЭ 100 RC	+	0,2	0,2	0,21	0,22	0,25	0,23	0,23	0,21
	—	0,19	0,18	0,2	0,21	0,22	0,22	0,22	
ПЭ 100 Vestolen A6060R	+	0,52	0,55	0,58	0,59	0,58	0,56	0,54	0,55
	—	0,51	0,54	0,56	0,57	0,56	0,55	0,52	
Н1000РС	+	0,4	0,39	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	0,37
	—	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,36	0,33	
ДЖИ ПЕКС-АМТ	+	0,16	0,2	0,19	0,21	0,21	0,24	0,18	0,18
	—	0,15	0,18	0,18	0,18	0,19	0,21	0,16	
G-PERT-75/ДЖИ-ПЕРТ-75	+	0,33	0,33	0,39	0,41	0,41	0,41	0,40	0,37
	—	0,3	0,32	0,38	0,40	0,39	0,40	0,38	

Таблица 4. Определение толщины истирания методом мультипликативной оценки кривых при 50 000 циклах износа.

Материал	Изменения толщины стенки, мм								Медиана
	Величина пика	Порядковый № пика							
		1	2	3	4	5	6	7	
2НТ 11-9	+	0,24	0,24	0,22	0,20	0,23	0,18	0,17	0,20
	–	0,23	0,23	0,21	0,19	0,19	0,17	0,16	
ПЭ 100 RC	+	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,16	0,12	0,11
	–	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,11	
ПЭ 100 Vestolen A6060R	+	0,22	0,28	0,28	0,28	0,28	0,30	0,28	0,26
	–	0,21	0,22	0,27	0,27	0,27	0,29	0,27	
Н1000РС	+	0,12	0,2	0,23	0,19	0,20	0,18	0,18	0,16
	–	0,11	0,11	0,18	0,18	0,12	0,12	0,13	
ДЖИ ПЕКС-АМТ	+	0,08	0,07	0,12	0,17	0,1	0,11	0,07	0,081
	–	0,06	0,03	0,10	0,10	0,05	0,02	0,06	
G-PERT-75/ДЖИ-ПЕРТ-75	+	0,14	0,14	0,18	0,21	0,20	0,18	0,20	0,16
	–	0,12	0,13	0,17	0,19	0,19	0,17	0,17	

Выводы

Проведенные исследования показали, что по методу расчёта ИСО 6133 значение износа возрастает, а ряды износостойкости материала сохраняются.

Литература

1. Коврига В.В., Солдатенко Л.И., Маркова Е.С., Севастьянов В.В., Гумен В.Р., Князькина И.В. Пластические массы, 2020, №5–6, с. 38–40.
2. DIN EN 295-3-2012. Vitrified clay pipe systems for drains and sewers – Part 3: Test methods.
3. ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» Стандарт организации, СТО 73011750-014-22. Пластмассы, Определение расчётного ресурса износостойкости полимерных труб, Москва, 2002.

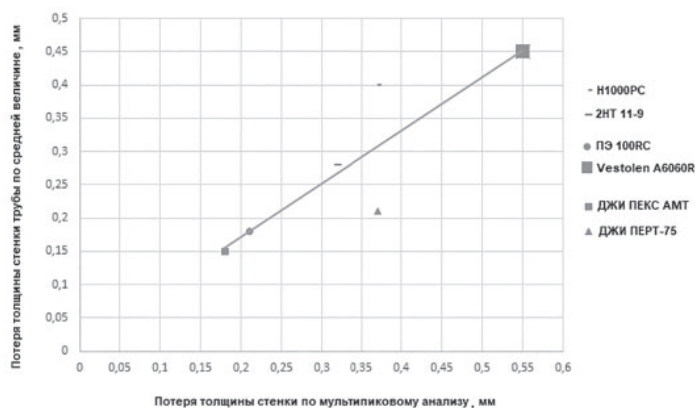


Рис. 8. Зависимость потери толщины стенки по мультипликативному анализу и средней величине.

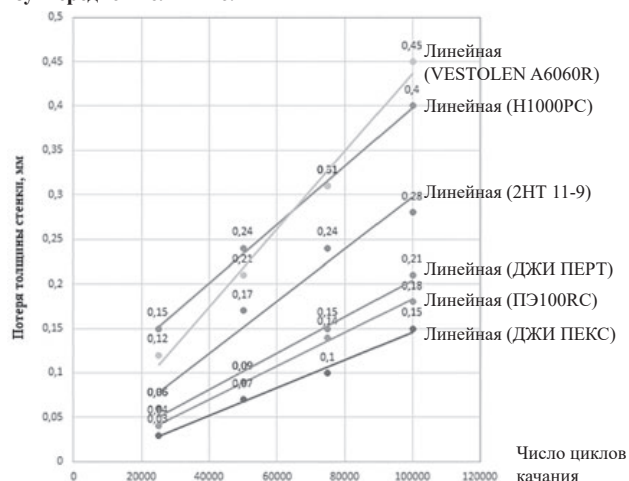


Рис. 9. Зависимость износа по EN 295-3 от числа циклов качания для труб из разных марок полиэтилена.

Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью

Design of compositions and types of structures of injection molded dispersed filled thermoplastics with good processability and high strength

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Д.Д. КРЕЧЕТОВ, К.И. ХАРЛАМОВА

I.D. SIMONOV-EMELIANOV, D.D. KRECHETOV, K.I. KHARLAMOVA

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)
dantes-2012@mail.ru

В статье представлены данные по оценке реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в терминах обобщенных параметров дисперсной структуры.

Впервые приведены зависимости потерь давления при литье под давлением тонкостенных изделий из ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры: разбавленные, низко-наполненные, средне-наполненные и высоконаполненные системы.

Установлено, что для получения ДНПКМ на основе термопластов с хорошей перерабатываемостью и изделий с высокой прочностью следует создавать материалы с типом средне-наполненной структуры (СНС-1) и обобщенным параметром $\Theta \approx 0,5-0,6$ об.д.

Приведен алгоритм, позволяющий рассчитывать содержание дисперсного наполнителя с известными основными характеристиками для обеспечения заданного типа структуры ДНПКМ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, структура, реологические свойства, литье под давлением

The issues on the assessment of rheological properties of dispersed filled polymer composite materials (DFPCM) in terms of generalized parameters of disperse structure are considered.

The dependences of pressure loss during injection molding of thin-walled DFPCM products with different types of disperse structure: dilute, low-filled, medium-filled and high-filled systems are given for the first time.

It has been established that to obtain DFPCM based on thermoplastics with good processing properties and products with high strength, it is necessary to create materials having medium-filled type of structure and the generalized parameter $\Theta \approx 0.5-0.6$ vol/vol.

The algorithm for calculating the dispersed filler content with known basic properties to provide a given type of DFPCM structure is proposed.

Keywords: polymer composite materials, structure, rheological properties, injection moulding

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12

Литье под давлением – один из самых распространенных методов получения изделий из полимерных материалов в промышленности [1]. С введением дисперсных жестких наполнителей в полимерные матрицы вязкость их расплавов возрастает, и при переработке дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в изделия возникают существенные трудности [2].

В основу проектирования литьевых композиционных полимерных материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью положены основные физико-химические закономерности структурообразования в ДНПКМ.

Выбор исходных компонентов, параметры, тип дисперсной структуры и состав определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Последние работы по разработке моделей [3, 4], классификации по структурному принципу [5], расчету составов ДНПКМ [6], а также проведенный комплекс исследований по реологическим свойствам наполненных полимеров и описание их в рамках обобщенных и приведенных параметров структуры [7] позволяют предложить алгоритм проектирования составов литьевых материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью.

Для проектирования составов литьевых полимерных материалов выбирают полимерную термопластичную матрицу с вязкостью, достаточной для переработки литьем под давлением [1].

Гетерогенность и гетерофазность ДНПКМ задается дисперсной твердой фазой непористого наполнителя, который не изменяет свои геометрические размеры в процессах смешения и переработки.

В работе [6] приведены основные характеристики наполнителей для пластмасс, которые используются для классификации по структурному принципу, расчету обобщенных и приведенных параметров структуры и составов ДНПКМ.

Каждый дисперсный наполнитель характеризуется формой (k_e), размером (d), упаковкой частиц ($k_{уп}$), максимальным содержанием (ϕ_m) и кривой распределения частиц по размерам. Важнейшим параметром дисперсного наполнителя является упаковка частиц ($k_{уп}$) и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ (ϕ_m , об.д.). Зная параметр ϕ_m , исследователь (технолог) получает информацию обо всех возможных содержаниях наполнителя в разрабатываемом ДНПКМ – от ϕ_{min} до ϕ_m .

Методики для определения параметра ϕ_m , об.д., для различных наполнителей известны [8] и учитывают особенности строения и поведения наполнителя, а также полимерной матрицы или связующего при создании ДНПКМ.

Установлено, что параметр ϕ_m зависит от формы, размера и распределения частиц по размерам конкретного наполнителя и, следовательно, учитывает особенности строения порошкообразного наполнителя и его упаковку.

Одновременно учесть все параметры наполнителя при проектировании структуры и составов ДНПКМ возможно, как было показано в работах [3–7], только при использовании обобщенных и приведенных параметров.

Подвижность, деформируемость, текучесть ДНПКМ определяется геометрическим обобщенным параметром структуры a_{cp} –

среднестатистическим расстоянием между частицами – и долей полимерной матрицы, заключенной между дискретными частицами – обобщенным параметром Θ , об.д. Причем чем больше параметр a_{cp} , a_{cp}/d или обобщенный параметр Θ , тем более подвижна дисперсная система, которая хорошо деформируется и обладает лучшей текучестью.

Среднестатистическое расстояние между частицами при заданном содержании наполнителя (φ_m) можно рассчитать по формуле:

$$a_{cp} = d[(\varphi_m/\varphi_H)^{1/3} - 1] \text{ или } a_{cp}/d = (\varphi_m/\varphi_H)^{1/3} - 1 \quad (1)$$

Как следует из формулы (1), геометрический обобщенный параметр a_{cp} или a_{cp}/d учитывает одновременно размер (удельную поверхность) и содержание частиц, а также параметр φ_m , который зависит от формы, размера и распределения частиц по размерам.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента формы (k_e) дисперсных частиц от отношения размеров эллипсоидных частиц (L/d), которая аппроксимирована выражением:

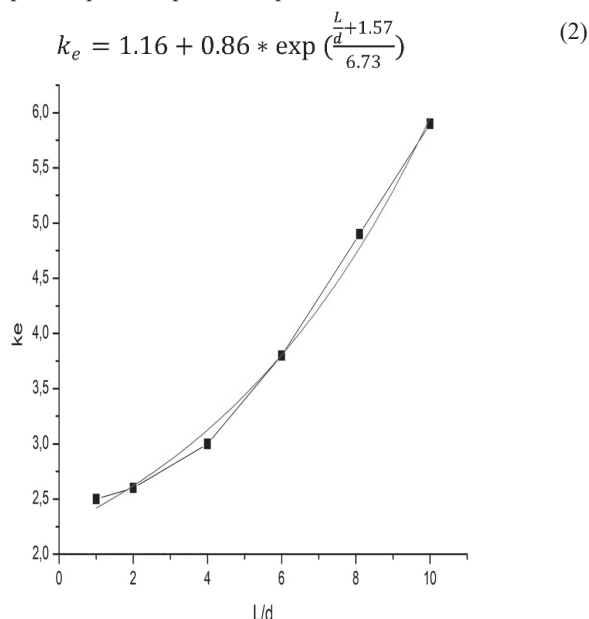


Рис. 1. Зависимость k_e от отношения размеров эллипсоидных частиц.

С увеличением анизодиаметричности частиц возрастает значение коэффициента формы частиц с 2,5 до 6,0.

На рис. 2 показана зависимость параметра φ_m от формы эллипсоидных частиц наполнителей с разным соотношением размеров ($L/d \leq 10$) и коэффициентом формы (k_e).

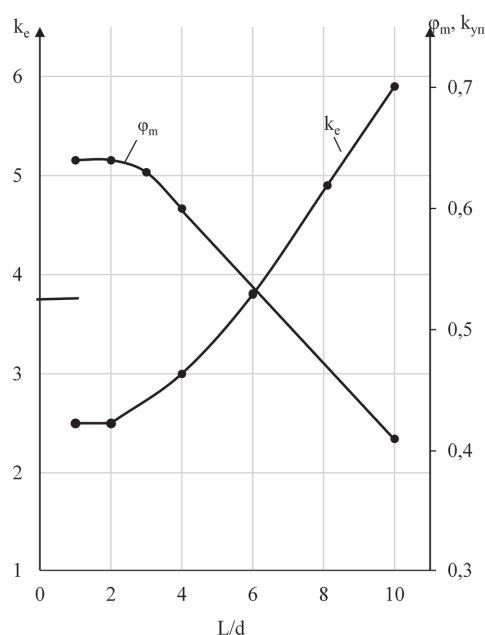


Рис. 2. Зависимость максимальной доли наполнителя φ_m и k_e от отношения размеров эллипсоидных частиц.

Зависимости параметра φ_m и k_e для дисперсных частиц от L/d (≤ 10) антибатны друг другу, причем при изменении k_e от 2,5 до

3 значение упаковки практически не изменяется и соответствует кубической с $\varphi_m \approx 0,64$ об.д. Дальнейшее увеличение отношения $L/d \geq 4-10$ приводит к уменьшению максимального содержания наполнителя с 0,64 до 0,40 об.д. (на ~25%), что существенно при создании ДНПКМ.

В работах [9, 10] экспериментально показано, что изменение формы и размера частиц приводит к изменению их удельной поверхности, поверхности раздела фаз в ДНПКМ и упаковки (φ_m , об.д.):

- наноразмерные 0,01–0,1 мкм – $\varphi_m \approx 0,05-0,20$ об.д.
- ультрадисперсные размером 0,1–1,0 мкм – $\varphi_m \approx 0,20-0,255$ об.д.
- микрочастицы размером 1,0–10 мкм – $\varphi_m \approx 0,255-0,45$ об.д.
- макрочастицы размером 10–40 мкм – $\varphi_m \approx 0,45-0,62$ об.д.
- крупные частицы размером более 50 мкм – $\varphi_m \approx 0,60-0,64$ об.д.

На рис. 3 приведена зависимость параметра φ_m от размера шарообразных частиц наполнителей узких фракций.

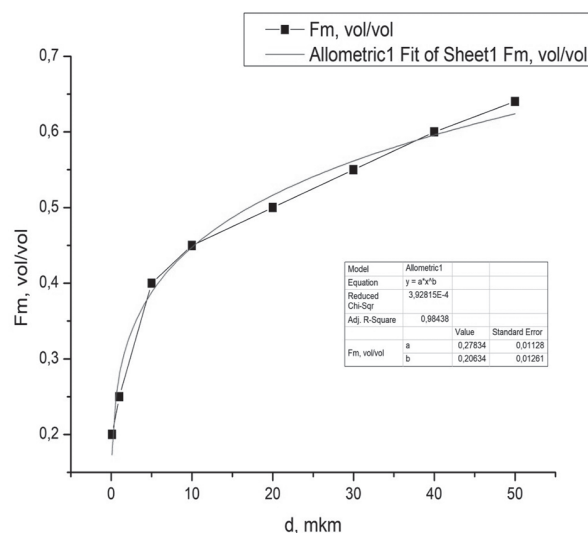


Рис. 3. Зависимость параметра φ_m от размера шарообразных частиц наполнителей узких фракций.

С уменьшением размера частиц и увеличением их удельной поверхности параметр φ_m уменьшается с 0,64 до 0,2 об.д., и для частиц диоксида кремния эту зависимость можно описать выражением: $\varphi_m \approx d^{0.2}$.

Таким образом, при проектировании составов ДНПКМ заданного типа структуры одновременно необходимо учитывать форму, размер, упаковку и содержание дисперсных частиц, что возможно только при использовании обобщенных и приведенных параметров структуры, которые были предложены в работах [3–6], и их классификации по структурному принципу [5].

Согласно классификации, все ДНПКМ можно разделить по обобщенному параметру Θ (Θ – доля полимерной матрицы между частицами наполнителя, об.д.) на: разбавленные – РС ($\Theta \geq 0,9$ об.д.), низко-наполненные – ННС ($0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д.), средне-наполненные ($0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.) до предела текучести – СНС-1 ($0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д.) и с пределом текучести ($0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.) и высоконаполненные системы – ВНС ($0,25 \geq \Theta \geq 0$ об.д.).

Технологические свойства и перерабатываемость литьевых ДНПКМ будут зависеть от их типа и параметров дисперсной структуры.

На рис. 4 представлены зависимости эффективной вязкости литьевых ДНПКМ на основе ПЭ и стеклянных микрошариков марки ШСО-30 с диаметром частиц ~30 мкм и разным обобщенным параметром Θ и типом дисперсной структуры от температуры переработки.

Из рис. 4 видно, что для ДНПКМ на основе ПЭНП со структурами РС, ННС и СНС-1 существенных проблем с переработкой методом литья под давлением даже при низких температурах ($T_p \approx 180^\circ\text{C}$) не происходит и вязкость не превышает ~600 Па·с. У ДНПКМ с пределом текучести (СНС-2) могут возникать проблемы при переработке в условиях низких температур – $T_p \approx 180-200^\circ\text{C}$ (вязкость – более 1500 Па·с) для тонкостенных изделий. Высоконаполненные ДНПКМ с $\Theta \leq 0,20$ об.д. и вязкостью более 2000 Па·с можно переработать только при очень высоких температурах – более 260°C , и в этом случае необходимо учитывать время термостабильности расплавов полимерной матрицы.

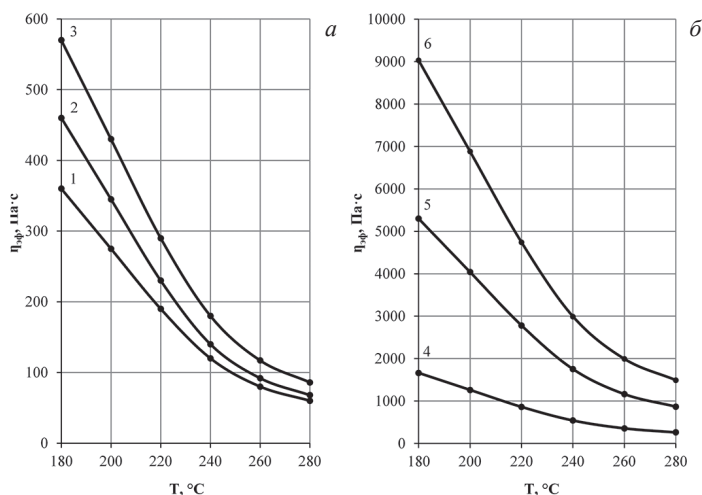


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от температуры переработки при разных значениях обобщенного параметра Θ : (а) – 1 – 0,98 об.д. (РС); 2 – 0,9 об.д. (ННС); 3 – 0,75 об.д. (СНС-1) и (б) – 4 – 0,45 об.д. (СНС-2); 5 – 0,2 об.д. (ВНС); 6 – 0,1 об.д. (ВНС). В скобках указан тип структуры ДНПКМ.

При заполнении литевых форм расплавами ДНПКМ начальная температура расплава T_p снижается до $T_{\text{ср}}$, которая зависит от температуры формы (T_f) и скорости заполнения, что приводит к росту потерь давления при литье.

Заполнение форм для изделий с разной толщиной (h) и отношением длины к толщине L/h расплавами ДНПКМ сопровождается потерями давления на преодоление сопротивления при течении (ΔP_f).

Для установившегося неизотермического режима течения потери давления при заполнении литевой формы для изделий разной толщины можно рассчитать как [11]:

$$\Delta P_f = \eta Q_{\text{впр}} \frac{4L}{Bh^3} \quad (3)$$

где η – вязкость расплава ДНПКМ при температуре переработки, Па·с; $Q_{\text{впр}}$ – объемная скорость впрыска, см³/с; L – длина изделия, см; B – ширина изделия, см; h – толщина изделия, см.

В зависимости от типа литевой машины значение максимального давления впрыска (литья – $P_{\text{л}}$) может изменяться в пределах от 300 до 20000 МПа, что ограничивает ее возможности по заполнению форм для изделий разных габаритных размеров.

На рис. 5 приведены зависимости потерь давления при заполнении литевой формы ΔP_f для тонкостенных изделий заданных размеров при разных температурах от обобщенного параметра структуры Θ , что позволяет их связать с типом дисперсной структуры ДНПКМ.

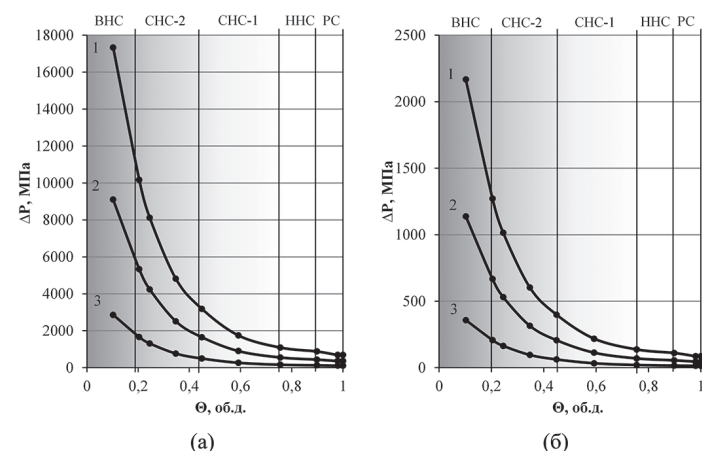


Рис. 5. Зависимость потерь давления в литевой форме при заполнении расплавами ДНПКМ на основе ПЭНП от обобщенного параметра Θ для изделий толщиной 0,5 мм (а) и 1,0 мм (б) при разных температурах переработки: 1 – 180°C; 2 – 220°C; 3 – 280°C.

Впервые приведены зависимости потерь давления при заполнении литевых форм для тонкостенных изделий (толщина – 0,5–1 мм) для расплавов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Как следует из расчетных данных, получить тонкостенные изделия можно, пожалуй, только из ДНПКМ со структурой РС и ННС и при достаточно высоких температурах переработки. Проблемы могут возникнуть уже для ДНПКМ со структурой СНС-1, потери давления для которых достигают в случае тонкостенных изделий с толщиной стенки 0,5 мм ~ 500–2000 МПа в области температур переработки от 180–280°C.

В связи с этим выбор литевой машины и ее возможности по заполнению литевых форм (ΔP_f) должны быть скоординированы с технологическими (реологическими) свойствами ДНПКМ при разных температурах, которые зависят от типа и обобщенных параметров структуры ДНПКМ.

В работе [12] показано, что максимальные прочностные характеристики ДНПКМ достигаются при размере дисперсных частиц наполнителя ~ 0,5–2,0 мкм и для типа структуры СНС-1 ($\Theta \approx 0,5$ –0,6 об.д.).

Таким образом, для получения ДНПКМ с хорошей перерабатываемостью (низкой вязкостью) и изделий с высокой прочностью следует проектировать составы со структурой типа СНС-1 (до предела текучести). Затем по известным формулам, согласно алгоритму, приведенному в работе [6], рассчитывать содержание конкретного наполнителя с известным параметром ϕ_m , формой, размером частиц и достаточно узким распределением частиц по размерам.

Литература

- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. / Свойства и переработка термопластов // – Л.: Химия, 1983. – 288 с.; ил.
- Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. – № 9–10, С. 29–36.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019. – №3, С. 37–46.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. – №1, С. 8–13.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020. – №1–2, С. 4–7.
- Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимова О.Е. / Структура, составы и получение литевых композиционных материалов на основе стеклонанополненного полисульфона // Тонкие химические технологии. 2019. – Т. 14, №4, С. 39–44.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. / Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов». // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 130 с.
- Кац Г.А., Милевски Д.В. / Наполнители для полимерных композиционных материалов // М.: Химия. 1981. – 736 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. / Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии, 2020. – том 54, №6, С. 1–7.
- Калинчев Э.Л., Калинчева Е.И., Саковцева М.Б. / Оборудование для литья пластмасс под давлением: Расчет и конструирование. – М.: Машиностроение, 1985. – 256 с.; ил.
- Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. / Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы, 2020. – №9–10, С. 13–18.

Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокомпозитов**Nanostate factor in polymer nanocomposites technology***С.В. АВДЕЙЧИК¹, В.А. ГОЛЬДАДЕ², В.А. СТРУК³, А.С. АНТОНОВ³, А.Н. ЛЕСУН³**S.V. AVDEYCHIK¹, V.A. GOLDADE², V.A. STRUK³, A.S. ANTONOV³, A.N. LESUN³*¹ ООО «Молдер», Гродно, Республика Беларусь² Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Республика Беларусь³ Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь¹ Molder LLC, Grodno, Republic of Belarus² Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Republic of Belarus³ Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Republic of Belarus

antonov.science@gmail.com

Разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации. Предложен концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящий в обеспечении параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации преобладающего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик, при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки. Осуществлено апробирование концепта при разработке нанокомпозитов на основе полимерных матриц промышленного производства, превосходящих аналоги по параметрам служебных характеристик.

Ключевые слова: наночастица, наносостояние, методологические принципы, структура, энергетическое и технологическое соответствие

Methodological approaches to the implementation of the nanostate phenomenon in the formation of the optimal structure of composite materials and metal-polymer systems at different levels of organization have been developed. The concept of energy and technological conformity of the components of functional composite materials and systems is proposed. This concept consists in ensuring the parameters of composite materials energy characteristics adequate to the value of the activation energy of the prevailing structural process, which determines the optimal parameters of stress-strain, adhesion and tribotechnical properties under technological influences on the components in the process of obtaining composite and its processing. The concept has been tested in the development of nanocomposites based on industrial polymer matrices, which surpass analogues in terms of service properties.

Keywords: nanoparticle, nanostate, methodological principles, structure, energy and technological compliance

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-13-17

Введение

К числу приоритетных направлений инновационной стратегии устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 г. относится практическая реализация в промышленном комплексе ключевой составляющей конвергентных технологий – наноматериаловедения и нанотехнологий для повышения параметров эксплуатационных характеристик и конкурентоспособности отечественной продукции различного функционального назначения [1].

В номенклатуре современных машиностроительных материалов особое место принадлежит нанокомпозитам на основе полимерных, олигомерных и совмещенных матриц, которые по ряду функциональных характеристик являются безальтернативными материалами при производстве автотранспортной, специальной, сельскохозяйственной техники, технологического оборудования, запорной и регулирующей арматуры для систем теплоэнергетики, нефтехимического и перерабатывающего комплексов. При этом анализ литературных и патентных источников показывает, что потенциал промышленно выпускаемых полимеров при создании нанокомпозитов реализован не в полной мере, несмотря на развитую базу их многотоннажного производства и оснащённость современным технологическим оборудованием, используемым на стадиях получения и переработки в изделия различного назначения [2, 3].

Вероятность протекания процессов формирования структуры композиционных материалов на различных уровнях организации определяется энергией активации, зависящей от параметров энергетических характеристик компонентов при заданном технологическом воздействии. Исследованиями отечественных и зарубежных специалистов установлен эффект перехода материальной частицы в состояние с особыми параметрами энергетических характеристик при достижении некоторого размерного диапазона. Это состояние по установившейся терминологии называют наносостоянием [4]. Очевидно, что переход компонента в наносостояние окажет существенное влияние на механизм и кинетику структурных процессов в композиционном материале, которые определяют параметры деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных и других характеристик изделий в металлополимерных системах. Вместе с тем, несмотря на экспериментально установленное влияние энергетических параметров на процессы структурирования, системные исследования методологических подходов к реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии нанокомпозиционных материалов на основе промышленных полимеров отсутствуют. Поэтому разработка методологических подходов реализации феномена наносостояния на различных уровнях организации структуры нанокомпозитов является актуальной проблемой отечественного материаловедения и технологии полимеров, имеющей важное научное и прикладное значение.

Методика исследований

В качестве основных объектов исследования были выбраны нанодисперсные частицы углеродсодержащих (графит, УДАГ, УНТ, шунгит, углеродные волокна), металлсодержащих (оксиды, соли органических кислот) и кремнийсодержащих (слюда, трепел, опал, глины) соединений, полученные путём технологических воздействий на природные и синтетические полуфабрикаты, производимые на промышленных предприятиях Беларуси и Российской Федерации. Наноразмерные компоненты получали механическим дроблением, термической обработкой дисперсных полуфабрикатов при температурах 673–1473 К или используя специальные технологии синтеза.

В качестве полимерных матриц использовали два основных типа материалов. Первые – с наследственно высокой вязкостью (НВВ) расплава, обусловленной химическим строением цепи и молекулярной массой: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Вторую группу составляли промышленные термопластичные полимеры ПА 6, ПЭНД, СЭВА, ПП, ППУ и др. с характерными параметрами реологических характеристик, которые изменялись при введении наноразмерных модификаторов, – материалы с приобретённой высокой вязкостью расплава (ПВВ).

Структуру компонентов и нанокomпозиционных материалов исследовали с помощью современных методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии пропускания и МНПВО (Specord), ЭПР-спектроскопии (РЭ 1306, Bruker), рентгеноструктурного (Дрон 2,0, Дрон 3,0), дифференциально-термического (Q-1500) анализов, оптической (МИМ-10, MF-2), растровой электронной (ISM-50A, Nanolab-7) и атомной силовой (Нанотоп III) микроскопии. Энергетическое состояние наномодификаторов и композиционных материалов оценивали по спектрам ЭПР и спектрам термостимулированных токов (ТСТ) на оригинальной установке ГНУ ИММС им. В.А. Белого НАН Беларуси. Диэлектрические характеристики материалов после энергетического воздействия (лазерного, ионного, температурного) определяли по соответствующим стандартизированным методикам. Регулирование нанорельефа поверхностного слоя полимерных образцов и наполнителей осуществляли с помощью короткоимпульсного лазерного и ускоренного ионного воздействия с заданной плотностью мощности. Оценку особенностей кристаллохимического строения наночастиц осуществляли по оригинальной методике, разработанной на основе метода рентгеноструктурного анализа.

Показатели деформационно-прочностных характеристик разработанных материалов оценивали на стандартных образцах по соответствующим ГОСТам. Триботехнические характеристики определяли на универсальных или оригинальных машинах трения (УМТ, МИ-2, СМЦ-2М и др.) по схемам «палец – диск», «вал – частичный вкладыш». Оценку работоспособности изделий из разработанных наноматериалов в конструкциях автомобильных агрегатов различного назначения и технологической оснастки производили на стендах и в процессе виртуальных и натурных испытаний.

Результаты и обсуждение

Современные представления о структуре многокомпонентных материалов (пластмасс, композитов, сплавов), изделий и конструкций, изготовленных на их основе, базируются на понимании их как систем, параметры характеристик которых (деформационно-прочностных, триботехнических, теплофизических, адгезионных и др.) зависят от интенсивности межфазных взаимодействий, характеризующихся протеканием определённых физико-химических процессов с заданной скоростью и приводящих к формированию граничных (разделительных) слоёв определённого состава и строения [2–6]. Эти процессы приводят к трансформированию первоначального (исходного) состояния компонентов систем и определяют параметры их эксплуатационных характеристик. В межфазной области системы одновременно протекает комплекс физических и физико-химических реакций с преобладанием одной или нескольких, для которых реализуются наиболее благоприятные условия, определяемые значением параметра энергии активации (рис. 1). Такая преобладающая реакция в межфазной области, кинетика которой соответствует условиям формирования и эксплуатации

системы, определяет устойчивость элемента из композита или конструкции к воздействию технологических или эксплуатационных факторов.

Методологический подход, основанный на установлении преобладающей физико-химической (в частности, трибохимической) реакции, позволил установить функциональную связь параметров компонентов с энергетическим состоянием систем.



Рис. 1. Энергетический фактор материаловедения и технологии композитов на основе высокомолекулярных матриц.

Для характеристики энергетического состояния использовали комплексный параметр, представляющий собой совокупный результат трансформирования исходных индивидуальных параметров (структуры, состава, морфологии, габитуса, размера) компонентов под действием технологических и эксплуатационных факторов. Характерной особенностью предложенного методологического подхода является возможность целенаправленной интенсификации преобладающих межфазных реакций путём реализации энергетического состояния компонентов с определёнными параметрами электрофизических характеристик. При определённых условиях материальный объект приобретает особое состояние (наносостояние), которое может проявляться при достижении размерных параметров как единичной частицы, так и компонентами морфологии поверхностного слоя частицы или субстрата с микро- и макроразмерами. Например, управляя технологическими факторами при получении дисперсных частиц, их направленном модифицировании и совмещении, возможна реализация особой морфологии и энергетического состояния поверхностного слоя, определяющих механизмы и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах различного функционального назначения [5–7].

Очевидно, что выбор технологии активации дисперсных частиц модификаторов представляет собой многофакторную задачу, включающую не только материаловедческие, но и экономические и экологические аспекты. Особый интерес представляют технологии, сочетающие несколько механизмов модифицирования поверхностного слоя дисперсных частиц, обеспечивая одновременное влияние как механического (благодаря эффекту затекания связующего в микро-нанорельеф поверхностного слоя), так и адсорбционного (благодаря интенсификации физико-химических процессов межфазных взаимодействий) и структурного (благодаря формированию особой структуры граничного слоя) факторов на механизм и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах. При этом эти факторы могут проявиться на разных стадиях технологического процесса – при подготовке компонентов, их смешении, при переработке композита в изделия, при специальной модифицирующей обработке изделия для придания ему особых параметров структурных характеристик, определяющих его эксплуатационный ресурс.

Приоритетным принципом выбора компонентов и методов их активации является обеспечение необходимого соотношения параметров энергетических характеристик на определенной стадии формирования структуры композита, изделия, металлополимерной системы, то есть при воздействии конкретных технологических параметров.

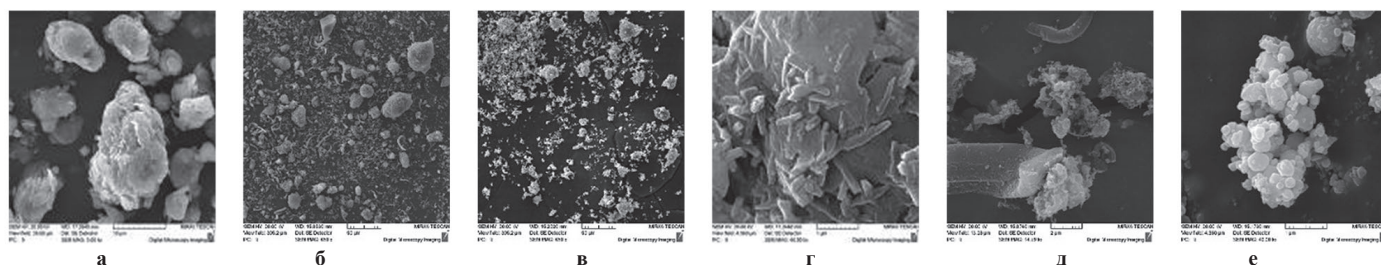


Рис. 2. Характерная морфология дисперсных частиц глины (а, б), углеродных нанотрубок УНТ (б, д), оксидов металлов (в, е).

Проведенные исследования [5–7, 9–12] и анализ литературных источников, посвященных материаловедению полимерных композитов [2–4], позволили обосновать концепт энергетического и технологического соответствия компонентов для формирования систем с оптимизированными параметрами структурных характеристик на различных уровнях организации.

Энергетическое соответствие компонентов предполагает возможность достижения ими совокупного энергетического состояния, которое соответствует энергии активации преобладающего физико-химического процесса, обеспечивающего формирование оптимальной структуры межфазного слоя в композитах или металлополимерных системах.

Для реализации принципа энергетического соответствия компонентов необходимо не только определенное сочетание исходных параметров (теплофизических, размерных, электрофизических, структурных, элементных и др.), но и возможность их изменения в заданных диапазонах значений при технологических воздействиях на компоненты (деформационных, температурных, ионизирующих, лазерных и др.). При выборе адекватной технологии получения, подготовки, совмещения компонентов или переработки композитов в изделия создаются условия для изменения первоначального энергетического состояния и достижения наносостояния непосредственно в зоне межфазного взаимодействия, которое обеспечивает протекание преобладающего физико-химического процесса формирования оптимальной структуры граничного слоя.

Формирование межфазного (граничного) слоя оптимальной структуры указывает на технологическое соответствие компонентов функциональных материалов и металлополимерных систем, под которым понимают возможность достижения заданных энергетических параметров компонентов на определенной стадии формирования композита, изделия или конструкции, обеспечивающих проявление преобладающего механизма межфазного взаимодействия. Отсутствие такого состояния не позволяет реализовать потенциал отдельных компонентов в выбранном технологическом процессе изготовления системы, так как он может проявляться в различных диапазонах температурных, механических, физико-химических и других воздействий, не обеспечивая достижение необходимого значения энергии активации на конкретной технологической стадии, приводя к негативному явлению, называемому структурным парадоксом [9]. Воплощение принципа энергетического и технологического соответствия позволило разработать методологию и практические технологии использования феномена наносостояния в материаловедении металлополимерных систем различного состава, конструктивного исполнения и функционального назначения.

Для разработки методологических принципов создания оптимизированных систем и алгоритмов их реализации, адекватных распространенным технологиям получения полимерных композитов и металлополимерных конструкций, обоснованы факторы, определяющие наносостояние компонентов – размерные параметры и габитус единичных частиц, строение на различных уровнях организации, состав компонентов, морфология поверхностного слоя. С учётом выбранных факторов осуществлён анализ механизмов реализации наносостояния дисперсных частиц и субстратов различного состава, строения и геометрических параметров для их практических приложений в материаловедении и технологии наноконпозиционных материалов на основе полимеров промышленного производства.

К числу распространенных модификаторов полимерных, олигомерных и смесевых матриц при создании функциональных нано-

композитов относятся углеродсодержащие (КГП С-1, УДА, УДАГ, УНТ, шунгит, УВ), силикатсодержащие (слюда, тальк, глины, кремний, трепел), металлсодержащие (частицы металлов, оксидов) частицы, полученные по различным технологиям [2–12]. Исследования показали, что для данных модификаторов характерна нелинейная зависимость энергетического состояния, оцениваемого по величине термостимулированного тока (ТСТ), склонность к агломерированию, наличие наноразмерных компонентов, формирующих морфологию поверхностного слоя (рис. 2, 3).

Характерной особенностью всех исследованных модификаторов является наличие наноразмерных компонентов, формирующих поверхностный слой частицы.

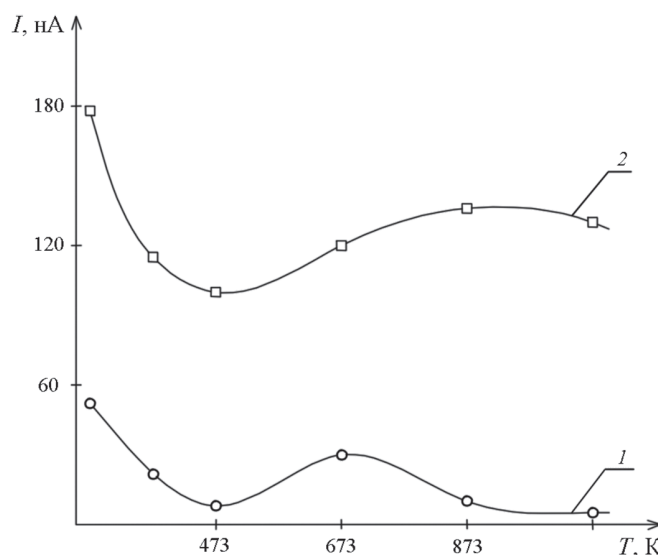


Рис. 3. Зависимость величины максимального термостимулированного тока (ТСТ) от температуры для частиц кремния (1), шунгита (2). Дисперсность частиц 50–100 мкм.

Согласно современным представлениям физики конденсированного состояния, квантовой физики и материаловедения, изменение параметров характеристик физических свойств $S(r)$ от размера частицы r определяется функцией:

$$S(r) = \frac{S_v}{\left| \exp \left[-\alpha \left(\frac{1-x}{x} \right)^{3/2} \right] \right|}, \quad (1)$$

где S_v – объемное значение параметра; α – коэффициент, учитывающий вид определяемого параметра; $x = r/L_0$, r – размер частицы; L_0 – размерная граница между макроскопическим и наноразмерным состоянием частицы.

Параметр L_0 в соответствии с [5] может быть рассчитан по формуле:

$$L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}, \quad (2)$$

где θ_D – температура Дебая для вещества частицы.

Расчет параметра L_0 для исследованных частиц свидетельствует о том, что компоненты, формирующие поверхностный слой, имеют размеры, соответствующие наносостоянию, характеризуемому особыми значениями параметров энергетических характеристик [4–7]. Поэтому при получении наноконпозиции целесообразно использовать дисперсные частицы с увеличенным содержанием наноконпонентов в поверхностном слое. Для обеспечения этого условия возможно применение различных технологий механохимического, термического, ионизирующего, лазерного воздействия.

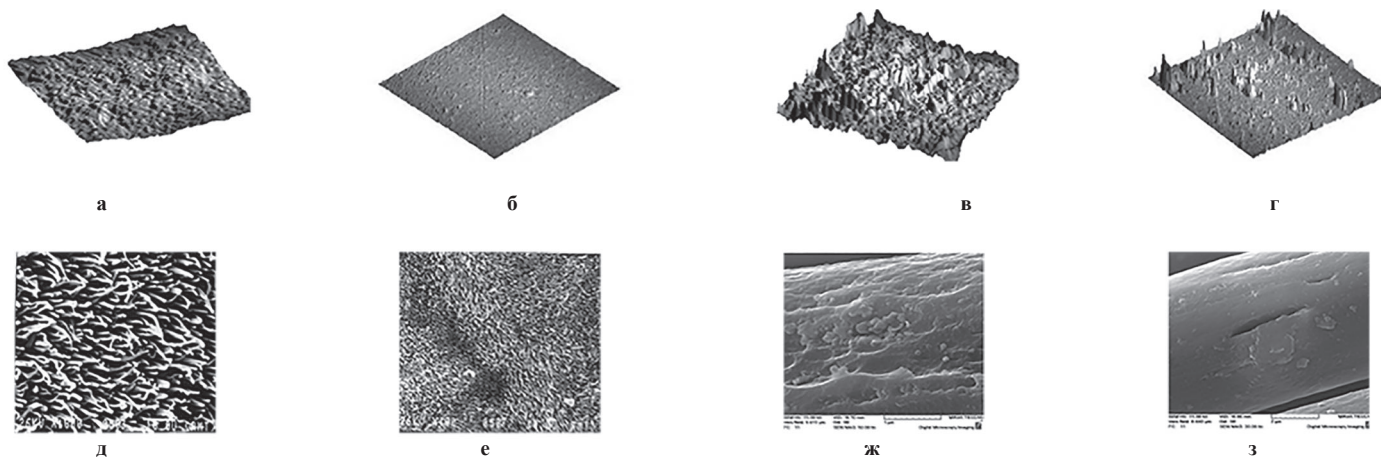


Рис. 4. Характерная морфология поверхностного слоя субстрата ПТФЭ (д, е), ПЭТФ (б, г), ПЭНД (а, в), углеродного волокна (ж, з), исходных (а, б) и подвергнутых воздействию ионами азота при дозе 10^{16} ион/см² (ж, з), импульсного лазерного излучения с плотностью мощности 2,0 Вт/см² (в, г). Данные АСМ (а–г) и РЭМ (д–з).



Рис. 5. Методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии композитов на основе полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением.

Характерная структура поверхностного слоя модельных объектов различного состава, подвергнутых модифицирующему воздействию, приведена на рис. 4. Образование наноразмерных компонентов обусловило изменение зависимости величины термостимулированных токов от температуры $I = f(T)$, что позволяет интенсифицировать межфазные процессы.

Проведенный комплекс исследований по моделированию процессов формирования структуры материальных объектов с выраженным проявлением наносостояния позволил определить эффективные направления его достижения в технологических процессах получения и переработки нанокomпозиционных материалов на основе матричных связующих промышленного производства.

Выбор концептуального направления технологического воплощения феномена наносостояния определяется совокупностью материаловедческих, технологических, экономических, эксплуатационных факторов. Разработан алгоритм реализации методологического подхода, позволяющий на основе факторов, определяющих наносостояние компонентов системы конкретного назначения и исполнения, выбрать технологию их реализации на конкретной стадии процесса с учётом материальных, экономических, эргономических, экологических и др. аспектов.

Предложены методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных нанокomпозитов на основе промышленных полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением, ориентированные на состояние отечественной технологической базы промышленных предприятий, относящейся преимущественно к IV и V укладам (рис. 5).

Разработанные методологические принципы реализованы в практических приложениях в виде функциональных наноматериалов на основе промышленных термопластов и технологий их изготовления и переработки в изделия. Сущность этих приложений является предметом отдельной публикации. Эффективность и новизна составов и технологий нанокomпозитов подтверждена 67 патентами Республики Беларусь и Российской Федерации на изобретения.

Заключение

На основании системного анализа особенностей морфологических и энергетических параметров дисперсных компонентов конденсированных сред различного состава, строения и технологии получения разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации.

Разработаны методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных нанокomпозиционных материалов на основе промышленных термопластов класса полиолефинов, полиамидов, фторопластов путём оптимизации структуры на межмолекулярном, надмолекулярном, межфазном уровнях, обеспечивающей достижение синергетического сочетания параметров эксплуатационных характеристик, базирующиеся на:

– установленных кристаллохимических предпосылках выбора природных и синтетических углеродсодержащих, металлсодержащих и кремнийсодержащих полуфабрикатов для направленного формирования активных наноразмерных частиц с заданными струк-

турно-морфологическими и энергетическими параметрами при оптимальном технологическом воздействии (механохимическом, термическом, лазерном);

– реализации условий энергетического соответствия наномодификаторов превалирующему механизму формирования оптимальной структуры полимерных, олигомерных и совмещённых матриц на различных уровнях организации – молекулярном, надмолекулярном и межфазном;

– обеспечении условий проявления предпочтительных механизмов межфазных физико-химических взаимодействий компонентов с образованием граничных слоёв оптимального строения, определяющих механизмы разрушения нанокompозитов при воздействии различных эксплуатационных факторов.

Разработан концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящий в реализации параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации превалирующего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик, при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Государственного комитета по науке и технологиям в рамках договоров № Т19УЗ-БГ-003 и № Т20ПТИ-005.

Литература

1. Гусаков В.Г. Научно-методологические основы стратегии экономического развития страны на ближайшую перспективу // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2020. Т. 64. №1. С. 103–110.
2. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 214 с.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
4. Елисеев А. А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
5. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Рыскулов А.А., Струк В.А. Введение в физику нанокompозиционных машиностроительных материалов / под ред. В.А. Лиопо, В.А. Струка. Гродно: ГГАУ, 2009. 439 с.
6. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А., Прушак В.Я., Протасеня А.В., Дмитроченко В.В. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. Минск: Тэхналогія, 2007. 431 с.
7. Точицкий Э.И., Авдейчик С.В., Костюкович Г.А., Кравченко В.И. Нанокompозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / под ред. В. А. Струка. Гродно: ГрГУ, 2006. 403 с.
8. Достанко А.П., Толочко Н.К., Бордусов С.В. [и др.]. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии / под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. Минск: Бестпринт, 2005. 682 с.
9. Авдейчик С.В., Воропаев В.В., Скаскевич А.А., Струк В.А. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение / под ред. В.А. Струка. Гродно: ГрГУ, 2012. 339 с.
10. Авдейчик С.В., Захаров Ю.Н., Ищенко М.В., Овчинников Е.В., Щерба Ю.В., Струк А.В. Фторсодержащие ингибиторы изнашивания металлополимерных трибосистем / под ред. В. А. Струка. Минск: Тэхналогія, 2011. 270 с.
11. Рыскулов А.А. [и др.]. Металлополимерные нанокompозиты: особенности структуры, технология, применение / под ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. Гродно: ГГАУ, 2010. 335 с.
12. Авдейчик С.В., Струк В.А., Антонов А.С. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокompозитов. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2017. 468 с.

Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом

The influence of the characteristics of polyethylene on thermoelectric properties of their composites with black carbon

A.B. MARKOV, B.A. MARKOV, A.S. CHIZHOV

A.V. MARKOV, V.A. MARKOV, A.S. CHIZHOV

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)
markov@mirea.ru

Работа посвящена изучению влияния характеристик (текучести расплава и плотности) различных марок полиэтиленов на величину электрического сопротивления полиэтиленовых композитов с техническим углеродом при нормальной и повышенных температурах. Подобные полиэтиленовые композиты характеризуются аномально высокими величинами положительного температурного коэффициента электрического сопротивления в температурной области плавления полиэтиленовой матрицы. Это обуславливает появление у вышеупомянутых нагревателей эффекта саморегулирования мощности (саморегулирующиеся полимерные нагреватели). Установлено, что содержание технического углерода, обеспечивающее устойчивый и четкий эффект саморегулирования таких нагревателей, находится в концентрационной области, приближающейся к области второго концентрационно-структурного перколяционного перехода, который для всех исследованных полиэтиленовых композитов составил приблизительно 12,5 об.% технического углерода. На интенсивность роста электрического сопротивления при этих содержаниях технического углерода влияет степень кристалличности полиэтиленовой матрицы композитов.

Ключевые слова: электропроводящий полиэтилен, технический углерод, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, перколяционный переход, саморегулирующиеся полимерные нагреватели

The work is devoted to the study of the effect of characteristics (melt flow and density) of various grades of polyethylene on the electrical resistance of polyethylene composites with carbon black at normal and elevated temperatures. Such polyethylene composites are characterized by abnormally high values of the positive temperature coefficient of electrical resistance in the melting temperature range of the polyethylene matrix. This causes the effect of power self-regulation of such heaters (self-regulating polymer heaters). It has been established that the content of carbon black, which provides a stable and clear effect of self-regulation of such heaters, is located in a concentration region approaching the region of the second concentration-structural percolation transition, which for all investigated polyethylene composites was about 12 vol% of carbon black. The growth rate of electrical resistance at these carbon-black contents is influenced by crystallinity of the polyethylene matrix.

Keywords: conductive polyethylene composites, carbon black, positive temperature coefficient, electrical resistance, percolation transition, self-regulating polymer heaters

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23

Введение

На основе электропроводящих полимерных композитов, содержащих электропроводный технический углерод (ТУ), изготавливаются саморегулирующиеся нагревательные кабели, терморегулирующие нагревательные элементы и термостатирующие устройства, а также самоотключающиеся электрические предохранители [1–3]. Такие полимерные композиты характеризуются аномально высокими положительными термическими коэффициентами (ПТК) электрического сопротивления [2, 4–7] при температурах, близких к температурам начала плавления полимерной матрицы, что обычно связывают с влиянием теплового расширения полимера и увеличением расстояний между частицами ТУ. У аморфных полимеров явление ПТК выражено слабо [13, 14]. Ранее нами было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК) на ранних стадиях плавления полимера связан с ростом объема дискретных областей расплава в объеме жесткого полимера, приводящим к микродеформациям внутри материала и, тем самым, разрушению токопроводящих каналов [13–18].

В настоящее время причиной возникновения электрического тока и токопроводящих каналов в электропроводящих полимерных композитах, помимо контактной проводимости, называют бесконтактный переход электронов через диэлектрические слои полимера между частицами технического углерода при расстояниях

между ними не более 8–12 нм за счёт туннелирования электронов [19–22]. В этом же диапазоне величин находятся протяженные адсорбционные полимерные слои, разделяющие частицы ТУ [19]. Со снижением содержания ТУ в саморегулирующихся полимерных нагревателях и ростом температуры наблюдается снижение доли контактной и увеличение доли туннельной проводимости [23–25]. У электропроводящих полимерных композитов проявляется перколяционный характер зависимостей электрических характеристик [23–28]. Наиболее высокая чувствительность электрического сопротивления к изменению температуры (положительный температурный коэффициент – ПТК) наблюдается при содержании электропроводящего наполнителя ниже концентрационного порога протекания (перколяции) [12, 13, 29–31]. Это критическое содержание ТУ называется вторым перколяционным переходом или порогом протекания [23]. Именно при таком содержании наполнителя электропроводящий полимерный композиционный материал пригоден для использования в терморегулирующих нагревательных элементах (в отличие от первого перколяционного перехода при низких содержаниях ТУ, при котором у полимерного композита с ТУ возникает электропроводность). При этом в узком концентрационном диапазоне характер проводимости меняется особенно резко, что связано с формированием устойчивой сетки токопроводящих каналов [26, 30]. Теория перколяции используется в качестве

основы для описания электрических свойств композитов с техническим углеродом, однако реальные механизмы перехода протекания до конца не изучены [26]. На снижение порога протекания и повышение электропроводности благоприятно влияет высокая структурность технического углерода, анизотричность формы его агрегатов, высокая микропористость и, конечно, размер его частиц [23, 32–35]. На перколяционный переход влияют вид ТУ и состав его смесей [36], а также природа [23, 37] и кристалличность [19, 23, 38] полимерной матрицы. В процессе смешения (диспергирования ТУ), с одной стороны, достигается всё более равномерное распределение наполнителя, а с другой – разрушаются токопроводящие каналы, что снижает электропроводность. С увеличением вязкости расплава полимера и интенсивности перемешивания процессы разрушения агломератов проходят более глубоко [23, 38, 39]. Показано, что при высокой вязкости расплавов полимеров ниже проводимость и выше порог протекания [23]. Стадия сшивания полиэтилена, фиксирующая структуру нагревателей, также влияет на их термоэлектрические характеристики [40]. Такая многофакторность приводит к необходимости проведения дополнительных исследований при разработке технологических процессов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния выбора полиэтилена на термоэлектрические характеристики саморегулирующихся полиэтиленовых композитов с электропроводным ТУ.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались образцы электропроводящих полиэтиленовых композитов с электропроводным ТУ, изготовленные на основе полиэтиленов высокой плотности (ПЭ) следующих марок: 271-70К, 273-83, 276-73 и 277-73, ГОСТ 16338-85 (ООО «Ставролен»); PE 30T49, ТУ 6-1100206368-25-3 (ООО «Ставролен»); Borstar Mi-6567 (Barealis); BL6200 (ООО «Uz-Kor Gas Chemical»).

В настоящее время основными электропроводными наполнителями, используемыми при изготовлении полимерных нагревательных элементов, являются специальные высокодисперсные марки печных электропроводных ТУ (в России – это ТУ марок УМ) с размерами первичных частиц 20–30 нм. В данном исследовании использовались ТУ УМ-76 (Omcarb C-140), ТУ 38-10001-94 («Омск Карбон Групп»), его содержание в композициях составляло 14, 16, 18, 20, 22 и 25 мас.% (8,0, 9,2, 10,5, 12,0, 13,1 и 15,1 об.%).

Композиции, как и ранее [13], изготавливали на пластографе Brabender с объемом рабочей камеры 50 см³ при температуре смесительной камеры 200°C в течение 10 мин после гомогенизации расплава. Было показано, что данный режим смешения обеспечивает композитам с ТУ стабильность структур и свойств, в том числе электрических характеристик [13, 41 с. 400].

Размеры образцов для испытаний имели форму пластин 100×10 мм с толщиной $\delta = (0,8 \pm 0,1)$ мм и расстоянием между контактами 85 мм. Образцы изготавливали прессованием при температуре 200°C и с выдержкой под давлением в течение 5 мин. При этом в них впрессовывались контакты из латунной сетки Л-80 (ГОСТ 6613-86), как в [13]. Затем образцы около 20 мин охлаждались в форме до 70°C для стабилизации кристаллической структуры и электрических характеристик композитов [13, 42].

Показатели текучести расплавов (ПТР) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 и пересчитывали в объемные расходы при течении с учетом изменения их плотности (γ , г/см³) при наполнении ТУ: $q = \text{ПТР} \cdot \gamma / 60$, см³/мин.

Электрическое сопротивление образцов измеряли омметром DT9208A. При исследовании влияния нагрева на величину электрического сопротивления образцов последние нагревались в термощкафу СНОЛ 3.5 с постоянной скоростью 3 град/мин. Дилатометрические исследования композитов на приборе ИИРТ путём регистрации изменения объёма цилиндрических образцов (с точностью $\pm 0,01$ мм), коэффициент теплового расширения α (1/град) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta h}{h \Delta T},$$

где Δh – смещение штока в мм при изменении температуры на ΔT (°C), h – высота таблетки при 20°C (мм).

Таблица 1. Основные характеристики исследованных полиэтиленов.

Марка ПЭВП	Ед.	277-79	276-73	273-83	BL6200	Mo-6567	PE30T49	271-70K
Плотность (25°C)	кг/м ³	960	960	955	958	954	954	953
ПТР (190°C и 5 кгс)	г/10мин	21,9	2,9	0,55	0,35	3,5	2,4	0,6

Результаты и их обсуждение

Электропроводящие полимерные композиты с ТУ, применяемые в саморегулирующихся нагревателях, должны обладать стабильным эффектом повышенного ПТК, достаточным для саморегулирования мощности нагрева. Этот эффект обеспечивает резкий рост электрического сопротивления нагревателя до максимального («барьерного» или «отключающего») значения при росте внешней температуры выше температуры саморегулирования нагревателя (на самой начальной стадии плавления частично кристаллического полиэтилена). При постоянном напряжении это приводит к падению его мощности и тепловыделения практически до нуля. Величина этого барьерного сопротивления является одной из важнейших характеристик саморегулирующихся нагревателей. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные зависимости термоэлектрических характеристик электропроводящих полиэтиленовых композитов в широком диапазоне содержания частиц УМ-76 [13].

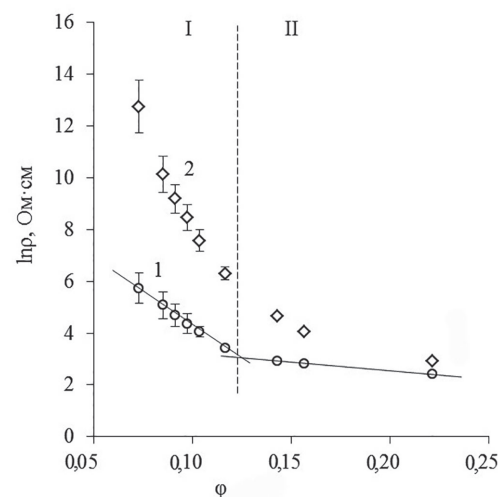


Рис. 1. Зависимости удельных объемных электрических сопротивлений композитов на основе ПЭ Borstar Mi-6567: ρ_{20} (при 20°C) (1) и барьерных (максимальных при повышенных температурах) $\rho_{\max}$ (2), от содержания частиц УМ-76 ϕ в об. долях [13].

Характерное быстрое падение ρ_{20} (область I на рис. 1) для содержаний частиц ТУ до достижения концентрационной области протекания – перколяции наблюдается до объемного содержания частиц ТУ до $\phi_2 \sim 12,5$ об.% (~21 мас.%), соответствующего нижней границе этой области перколяции. При более высоких концентрациях частиц ТУ падение ρ_{20} заметно замедляется (область II). Одновременно уменьшаются значения барьерных $\rho_{\max}$, то есть снижается эффективность ПТК. Это означает, что при содержании ТУ более ~12,5 об.% падает эффективность саморегулирования нагревателей. С уменьшением содержания частиц ТУ ниже ~12,5 об.% барьерное сопротивление растет на порядки, однако при этом резко снижается мощность и стабильность электрических характеристик подобных нагревателей. Анализ величин удельных объемных электрических сопротивлений реальных саморегулирующихся кабелей основных производителей показал, что расчетное содержание в них частиц ТУ колеблется в пределах значений $10,0 \pm 1,0$ об.%, то есть производители ориентируются на содержание частиц ТУ несколько ниже полученного нами перколяционного перехода при 12,5 об.%.

Как было показано выше, в технической литературе присутствует информация о влиянии природы полимерной матрицы на термоэлектрические характеристики электропроводящих полимерных композитов с ТУ. Однако данных о влиянии конкретных полимеров, в том числе полиэтилена, который, наряду с поливинилиденфторидом является основным полимерным компонентом саморегулирующихся кабелей, недостаточно для правильного выбора состава исследуемых в данной работе электропроводящих композитов. На рис. 2 приведены зависимости удельного объемного электрического сопротивления различных полиэтиленовых электропроводящих композитов от содержания в них частиц УМ-76.

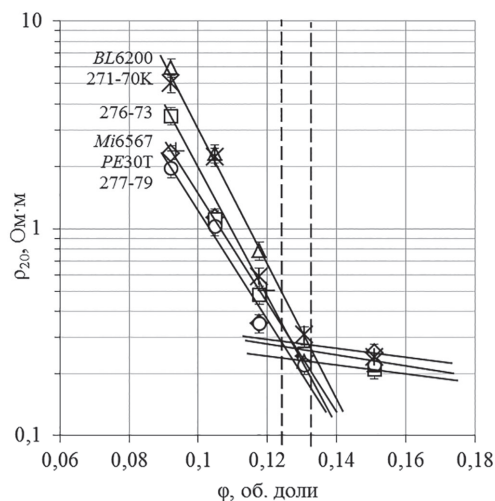


Рис. 2 Зависимость удельного объемного электрического сопротивления при 20°C (ρ_{20}) различных полиэтиленовых композитов от объёмной доли частиц УМ-76.

Полученные нами результаты указывают как на общее в поведении исследованных полиэтиленовых композитов, так и на некоторые количественные различия. Оказалось, что у всех композитов (на основе ПЭВП, различающихся вязкостями и степенями кристалличности) концентрационная общая область исследованного перколяционного перехода локализована около $\phi_2 \sim 12,5$ об. % ТУ. Однако некоторые количественные различия у различных композитов имеют место. Как было указано выше, важную роль при выборе состава саморегулирующегося материала играет определение содержания наполнителя, при котором электрическое сопротивление композита наиболее чувствительно к тепловому воздействию (в концентрационной области второго перколяционного перехода). Существует мнение, что резкий рост электрического сопротивления полимерных композитов с ТУ при повышении температуры (ПТК) обусловлен более высоким, чем у частиц ТУ, тепловым расширением полимера. Вследствие этого при определенной повышенной температуре расстояния между электропроводными частицами, равномерно распределенными в непроводящем полимере, возрастают до критических значений, что приводит к постепенному «разрыву» токопроводящих каналов.

Проанализируем модель композита, состоящего из непроводящей полимерной матрицы, наполненной равномерно распределенными в ней электропроводными сферическими частицами наполнителя. При объемной доле наполнителя, соответствующей предельному наполнению – ϕ_m , электропроводность формирующегося из электропроводных частиц кластера максимальна и обусловлена предельным количеством контактов между частицами электропроводного наполнителя. В случае кубической упаковки частиц с диаметрами (D), близкой к случайной статистической упаковке, предельно плотная упаковка ϕ_m электропроводящего кластера достигается при их объемном содержании, равном:

$$\phi_m = \pi D^3 / (6D^3) = \pi/6 \approx 0.524 \quad (1)$$

При равномерном уменьшении содержания наполнителя в этом кластере расстояния между электропроводными частицами растут, и контактная проводимость должна резко падать сразу же после потери контактов между частицами ТУ. Однако при наличии туннельной проводимости даже между разделенными слоем полимера частицами токопроводящие каналы будут сохраняться до достижения некоторого критического содержания электропроводных частиц, не допускающего туннелирования или эмиссии электронов – ϕ_T . С учетом дополнительного слоя полимера, не препятствующего туннельной проводимости $\delta_T \leq 10$ нм [19–22], такому электропроводящему кластеру должна соответствовать меньшая, чем ϕ_m , объемная доля электропроводных частиц:

$$\phi_T = \frac{\pi D^3}{6(D + \delta_T)^3} = \frac{\pi/6}{(1 + \delta_T/D)^3} = \frac{\phi_m}{(1 + \delta_T/D)^3} < \phi_m = 0.524, \quad (2)$$

где D – средний диаметр электропроводных частиц в композите δ_T – предельная толщина слоя полимера с туннельной проводимостью (~ 10 нм). В диапазоне содержаний наполнителя в композите: $\phi_T < \phi < \phi_m$ система должна быть устойчива к внешнему воздей-

ствию (тепловому и деформационному). Конечно, данное уравнение говорит только об уменьшении или увеличении вероятности формирования токопроводящих каналов в композите. При $\phi < \phi_T$ такая система токопроводящих каналов начинает терять устойчивость, и ее проводимость начинает снижаться. В отличие от первого перколяционного концентрационного перехода (ϕ_1), который связан с полной потерей проводимости системы, при $\phi < \phi_T$ проводимость композита может сохраняться на уровне, достаточном для применения его в полимерных нагревателях, но будет резко уменьшаться при нагревании (эффект повышенного ПТК). То есть в предлагаемой модели это содержание электропроводных частиц соответствует второму перколяционному переходу ($\phi_2 = \phi_T$).

Из сказанного выше следует, что величина ϕ_T растет с уменьшением диаметров электропроводных частиц в композите. Размеры первичных частиц промышленно выпускаемого печного электропроводного технического угля высокодисперсных марок УМ находятся в диапазоне 20–30 нм [41–43]. Однако следует учитывать, что отдельные первичные частицы ТУ в реальности объединены в прочные агрегаты, и именно размеры этих агрегатов следует учитывать при расчете величины ϕ_T . Однако анализ упрощается в связи с тем, что агрегаты печных марок ТУ имеют близкую к сферической «гроздевидную» форму [41–43]. В отличие от широких диапазонов их размеров, упоминаемых в различных литературных источниках, производители ТУ приводят конкретные размеры (средние диаметры) первичных частиц (d) и агрегатов (D) для широкого круга марок печного технического угля [42 с. 8–14]. Оказалось, в соотношении размеров первичных частиц и их агрегатов существует количественная связь. Данные, подтверждающие эту связь, объединены нами на рис. 3 в виде графической зависимости отношения D/d от размеров первичных частиц этих ТУ. Стоксовские диаметры агрегатов были определены методом осаждения частиц при седиментационном центрифугировании [42].

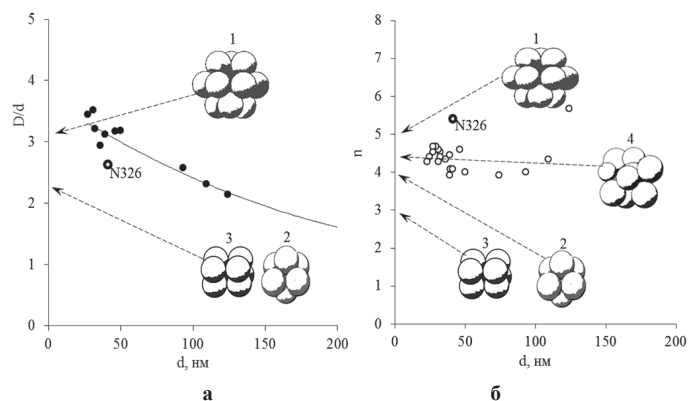


Рис. 3. Зависимость отношений диаметров агрегатов к диаметрам первичных частиц D/d [42] (а) и среднего числа касаний первичных частиц друг с другом в агрегатах ТУ, n [43, 44] (б) различных печных марок ТУ от размера их первичных частиц.

Обозначения: возможные формы агрегатов с различными укладками первичных частиц, вставки: 1 – кубическая гранецентрированная с частицей в центре с $D/d \approx 3$ и $n = 5$; 2 – простая кубическая с $D/d \approx 2$ и $n = 3$; 3 – кубическая гранецентрированная с $D/d \approx 2$ и $n = 4$; 4 – агрегат с частицей в центре с $D/d \approx 3$ и $4 < n < 5$.

Оказалось, что высокодисперсные ТУ имеют размеры агрегатов $D = (3,2 \pm 0,3)d$. Одновременно число касаний первичных частиц в этих агрегатах составляет $4 > n > 5$. Эти параметры характерны для агрегатов с гексагональной или кубической гранецентрированной укладкой с частицей в центре (вставка 1 на рис. 3). В случае различающихся размерами первичных частиц агрегат может выглядеть, как вставка 4 на рис. 3. Из общего ряда выделяется N326 – «низкоструктурный» ТУ с более плотной упаковкой, чем у остальных ТУ, с малым отношением D/d . Для ТУ с крупными первичными частицами ($d > 100$ нм) число первичных частиц в агрегатах уменьшается, а форма становится аналогичной вставкам 3 и 4 на рис. 3. Сделанные выше заключения позволяют оценить средний размер агрегатов (D) в исследуемых композитах, необходимый для подстановки в уравнение (2).

Расчет с использованием уравнения (2) показал, что выполнение условия образования в композите кластера туннельной проводимости должно достигаться при содержании УМ-76 в композите не

менее 35,5 об.%. Это превышает экспериментально полученное значение $\varphi_2 \sim 12,5$ об.%. Для исследованных полиэтиленовых композитов. Наиболее вероятным объяснением этого несовпадения мы видим неоднородность распределения частиц ТУ в полиэтилене, возникающую в процессе его кристаллизации. Частицы ТУ при росте кристаллитов полиэтилена вытесняются в межкристаллитные области, то есть в композите формируются зоны с повышенным и пониженным содержанием ТУ. За счет этого в зонах с повышенным содержанием электропроводных агрегатов ТУ достигаются расчетные $\sim 35,5$ об.%. при среднем значении в композите, равном 12,5 об.%. Соответственно, расчетная доля этих зон в общем объеме композита должна составлять 30–35%. Это совпадает с долей «аморфной фазы» в исследованных полиэтиленах высокой плотности со степенью кристалличности 60–70%. Конечно, понятие «аморфной фазы» для структуры частично кристаллического полиэтилена является условным, однако наиболее аморфизированными являются именно межкристаллитные зоны, насыщенные частицами ТУ.

Приняв эту гипотезу для исследованных полиэтиленовых композиций, можно оценить содержание частиц ТУ в концентрационной области, соответствующей второму перколяционному переходу (φ_2), модифицировав уравнение (2):

$$\varphi_2 = \varphi_t = \varphi_m \frac{(1 - \alpha_{кр})}{(1 + \delta_t/D)^3} \quad (3)$$

где $\alpha_{кр}$ – степень кристалличности полиэтилена. Подстановка в это уравнение численных значений $\alpha_{кр} = 0,66$, $\varphi_m = 0,524$, $D = 80$ нм и $\delta_t = 10$ нм дает оценочный результат $\varphi_2 = 0,125$, близкий к полученному экспериментально.

Это позволяет предположить, что различия в кривых зависимостей удельного объемного электрического сопротивления от содержания ТУ на рис. 2 могут быть связаны с различием степеней кристалличности полиэтиленов в исследованных электропроводящих композитах. Возвращаясь к рис. 2, можно отметить наличие некоторой тенденции смещения в сторону увеличения φ_2 (к перколяционному переходу от более кристаллического ПЭ 277-79 – к менее кристаллическому ПЭ 271-70).

Как указывалось выше, важной эксплуатационной характеристикой эффективности и надежности саморегулирующихся электропроводящих полимерных композитов являются связанные с наличием повышенного ПТК величины барьерного сопротивления. На рис. 4 приведены результаты термоэлектрических испытаний исследованных электропроводящих полиэтиленовых композитов.

Таблица 2. Морфологические характеристики частиц УМ-76 [42, 44].

d , нм	$S_{адс}$, м ² /г	$S_{вн}$, м ² /г	n	D , нм
24,7	270	134	4,4	~ 80

d – средний диаметр первичных сферических частиц; $S_{адс}$ – удельная адсорбционная поверхность, $S_{вн}$ – удельная внешняя поверхность первичных частиц; n – среднее число касаний частиц в первичном агрегате; D – средний диаметр первичного агрегата ($D \approx 3,2d$).

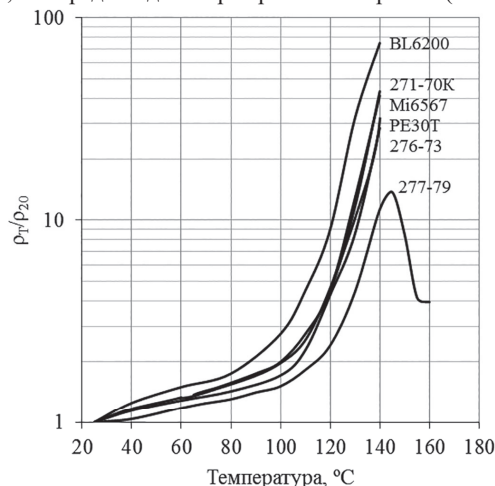


Рис. 4. Зависимость отношения r_T/r_{20} термоэлектрических испытаний полиэтиленовых композитов с 12 об.%. (20 мас %) частиц УМ-76.

У всех образцов барьерные сопротивления более чем на порядок превышают исходные r_{20} , что является достаточным для са-

морегуляции. Отметим, что уравнение (3) нельзя использовать для описания термоэлектрических характеристик исследуемых композитов на основе кристаллизующихся полимеров. Ранее было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК), аналогичный показанным на рис. 4, связан с появлением дискретных областей расплава, вызывающих разрушение токопроводящих каналов на ранних стадиях плавления в наиболее аморфизированных межкристаллитных зонах полиэтиленовой матрицы [13–18]. В отличие от постепенного увеличения расстояний между частицами при уменьшении их содержания в композите, эффект ПТК связан с локальным разрушением токопроводящих каналов. Однако результаты, приведенные на рис. 4, указывают на тенденцию снижения барьерного сопротивления у композитов с увеличением кристалличности полиэтиленовых матриц. Вероятно, в полиэтиленах с большей степенью кристалличности частицы ТУ концентрируются в токопроводящих межкристаллитных зонах в большей степени, что может сделать их более устойчивыми к внешнему тепловому воздействию.

Возможность переработки полимерных композиций, наполненных частицами высокодисперсного ТУ, методом экструзии и литья под давлением может быть ограничена высокими вязкостями их расплавов. На рис. 5 приведены зависимости отношений объемных расходов q полиэтиленовых композитов к q_0 исходных ненаполненных полиэтиленов от содержания в них частиц УМ-76.

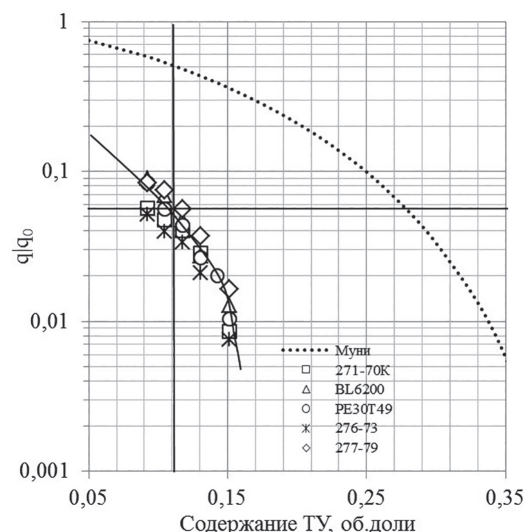


Рис. 5. Зависимость отношения q (см³/мин) полиэтиленовых композитов к q_0 (см³/мин) исходных ненаполненных полиэтиленов от содержания в них частиц УМ-76.

Характер изменения q и, следовательно, вязкостей расплавов одинаков у всех композиций, а их значения при равных значениях φ различаются незначительно. Для оценки влияния ТУ на вязкости наполненных расплавов экспериментально полученные результаты сравнили с результатами расчета с использованием уравнения Муни, успешно используемого для прогнозирования изменения вязкости различных наполненных расплавов полимеров:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \kappa_\phi \frac{\varphi}{1 - \varphi/\varphi_m}, \text{ при } \frac{q}{q_0} = \frac{\eta_0}{\eta}$$

где η и η_0 – вязкости наполненных и ненаполненных расплавов при условиях измерения их ПТР (190°C, 5 кг); q и q_0 – объемные расходы при течении наполненных и ненаполненных расплавов при условиях измерения их ПТР; φ и φ_m – объемная доля наполнителя и его объемная доля при предельном наполнении ($\varphi_m = 0,524$); κ_ϕ – коэффициент формы частиц наполнителя, который для гроздевидных, близких к сферическим агрегатов УМ-76 приблизительно равен 2,5.

Несовпадение экспериментально полученных значений объемных расходов при течении наполненных расплавов с величинами, рассчитанными по уравнению Муни при одинаковых ρ , можно связать с образованием у поверхности частиц наполнителя адсорбционного слоя расплава полиэтилена, не участвующего в течении [45–46]. Образование этого слоя с усредненной толщиной δ_η приводит к увеличению объема частиц, не участвующих в течении с

$\pi D^3/6$ до $\pi(D + 2\delta_\eta)^3/6$. Сумма всех объемов частиц (ϕ и ϕ_m) изменится также. Это означает, что:

$$\frac{\phi_m - \phi}{\phi} = \frac{(D + 2\delta_\eta)^3 - D^3}{D^3} = (1 + 2\frac{\delta_\eta}{D})^3 - 1,$$

следовательно,

$$\delta_\eta = \frac{D}{2} \left(\sqrt[3]{\frac{\phi_m - \phi}{\phi} + 1} - 1 \right) \quad (4)$$

где δ_η – расчетная толщина неподвижного адсорбционного слоя расплава ПЭ у поверхности частиц ТУ (нм); D – диаметр частиц (агрегатов) ТУ (~80 нм); ϕ и ϕ_m – объемные доли наполнителя, реальные и рассчитанные по уравнению Муни при одинаковых значениях q/q_0 .

Определив графически значения $\phi_m - \phi$, мы рассчитали величины толщин неподвижного адсорбционного слоя расплава для исследованных наполненных ТУ полиэтиленовых композиций. Расчетная величина δ_η составила 12–14 нм, что совпадает со значениями, указанными в [19], и превышает толщину слоя туннельной проводимости. В области содержаний, соответствующих второму перколяционному переходу, вязкости расплавов саморегулирующихся композитов возрастают в 15–18 раз. Это также следует учитывать при выборе полиэтилена для изготовления саморегулирующихся нагревателей.

Работа была выполнена в соответствии с рабочим планом инициативной НИР № 150-ИТХТ от 31.03.2020 г. «Разработка технологии получения полимерных композиционных материалов с оптимальной структурой для производства изделий с заданным комплексом свойств».

Литература

- Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 3408–3418.
- Carmona F., Canet R., and Delhaes P. Piezoresistivity of heterogeneous solids // *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 61. P. 2550–2558.
- Flandin L., Cavaille J., Brechet Y., Dendievel R. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a.c. electrical properties: experiment and simulation // *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. P. 1753–1759.
- Vigueras-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M.A., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation // *J. of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 167(012039). P. 1–4.
- Chen Y., Song Y., Zhou J., Zheng Q. Effect of uniaxial pressure on conduction behavior of carbon black filled poly(methyl vinyl siloxane) composites // *Chinese Science Bulletin*. 2005. Vol. 50 N. 2. P. 101–107.
- Chodák I., Podhradská S., Jarcusková J., Jurciová J. Changes in electrical conductivity during mechanical deformation of carbon black filled elastomeric matrix // *Open Macromol. J.* 2010. Vol. 4. P. 32–36.
- Krúckel J., Starý Z., Schubert D.W. Oscillations of the electrical resistance induced by shear deformation in molten carbon black composites // *Polymer*. 2013. Vol. 54. P. 1106–1113.
- De Focatiis D. S. A., Hull D., Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications // *Plastics, Rubber and Composites*. 2012. Vol. 41. N. 7. P. 301–309.
- Aneli J. N., Zaikov G. E., Mukbaniani O. V. Electric conductivity of polymer composites at mechanical relaxation // *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. Vol. 5. №2. P. 187–190.
- Hatami K., Grady B.P., Ulmer M.C. Sensor-enabled geosynthetics: use of conducting carbon networks as geosynthetic sensors // *Geotech. Geoenv. Eng.* 2009. Vol. 135. P. 863–874.
- Starý Z., Krúckel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of conductive particle networks in polymer melts under deformation // *AIP Conf. Proc.* 2011. Vol. 1375. P. 232–239.
- Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local effect // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. Issue 23 (236601). P. 1–4.
- Марков В.А. Автореферат диссертации. Полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревательных элементов, канд. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2014. 24 с.
- Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М.С. Влияние кристаллизации полимера на электрическое сопротивление композиций с техническим углеродом // *Конструкции из композиционных материалов*. 2013. № 3(131). С. 35–40.
- Марков В.А., Марков А.В., Полдушов М.А., Абысов Е.Ю. Влияние способа приготовления электропроводящих композитов на основе ПЭ, ПП и технического углерода на их свойства при повышенных температурах // *Пластические массы*. 2015. №1–2. С. 13–17.
- Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Y. The influence of the method used to prepare electrically conductive composites based on polyethylene, polypropylene, and carbon black on their properties at elevated temperatures. *Int. Polym. Sci. & Techn.* 2016. V. 43. №3. P. T13–T18.
- Марков А.В., Гуцин В.А., Марков В.А. Термоэлектрические характеристики электропроводящих композитов на основе смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров с техническим углеродом // *Пластические массы*. 2019. №1–2. С. 44–47.
- Марков А.В., Чижов Д.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. №2. С. 60–69.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
- Sommers D.J. Carbon black for electrically conductive plastics // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 1984. Vol. 23(1). P. 83–98.
- Чмутин И.А., Летягин СВ., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Электропроводящие композиты: структура, контактные явления // *Высокомол. соед. А*. 1994. Т. 36. N. 4. С. 699–713.
- Гуль В.Е., Шеметов В.Г., Иванов Э.А. Исследование механизма электропроводности дисперсных проводящих полимерных систем с наполнителем // *Колл. ж.* 1975. Т. 37. N. 4. С. 763–768.
- Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 3408–3418.
- Sheng P., Sichel E.K., Gittleman J.I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. 40. P. 1197–1200.
- Sichel E.K., Gittleman J.I., Sheng P. Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride) // *Phys. Rev. B*. 1978. Vol. 18(10). P. 5712–5716.
- Гуль В.Е. Влияние структуры электропроводящих полимерных композиций на их свойства // *Высокомол. соед. А*. 1978. Т. 20, N.10. С. 2163–2174.
- Гуль В.Е., Журавлев В.С. Получение, свойства и применение электропроводящих резин // *Каучук и резина*. 1967. N.12. С. 31–34.
- Deng H., Lin L., Ji M., Zhang S., Yang M., Fu Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials // *Progr. Polym. Sci.* 2013.
- Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние технологических добавок на электрические характеристики ПЭ композитов с техническим углеродом // *Вестник МИТХТ*, 2013. Т. 8. №6. С. 103–107.
- Shin S.G. A Study on the percolation threshold of polyethylene matrix composites filled carbon powder // *Electr. Mater. Lett.* 2010. Vol. 6(2). P. 65–70.
- Balberg I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 139–143.
- Корнев А.Е., Квардашов В.П., Корнюшко В.Ф., Жуков А.П. Исследование влияния способов введения структурных саж на формирование свойств антистатических резин // *Производство шин, РТИ и АТИ*. 1976. N. 11. С. 20.

33. Narkis M., Vaxman A. Resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. Vol. 29(5). P. 1639–1652.
34. Flandin L., Chang A., Nazarenko D., Hiltner A., Baer E. Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 76(6). P. 894–905.
35. Ren D., Zheng S., Huang S., Liu Z., Yang M. Effect of the carbon black structure on the stability and efficiency of the conductive network in polyethylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 129(6). P. 3382–3389.
36. Кудинова Г.Д., Буканов А.М., Корнев А.Е. Влияние комбинаций саж на электропроводность резин // *Труды Московского института химической технологии.* 1975. Т. 5. Вып. 1. С. 109–111.
37. Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M., Ishikawa K. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content // *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17(6). P. 1610–1616.
38. Le H.H., Kolesov I., Ali Z., Uthardt M., Osazuwa O., Ilisch S., Radusch H.J. Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45(21). P. 5851–5859.
39. Seo M.K., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites // *Current Appl. Phys.* 2011. Vol. 11(3). P. 428–433.
40. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Сорокина Е.А. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость полиэтиленовых композитов с техническим углеродом // *Пластические массы.* 2013. №10. С. 21–24.
41. Орлов В.Ю., Комаров В.А., Липина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд. А. Рутман. 2002. 512 с.
42. Ивановский В.И. Технический углерод. – Омск: ОАО «Техуглерод». 2004. 228 с.
43. Эстрин Р.И., Овсянников Н.Я. Объемы и размеры пор в первичных агрегатах технического углерода как факторы, влияющие на электрические характеристики вулканизатов // *Вестник МИТХТ*, 2008, Т. 3, №3. с. 40–46.
44. Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е., Карелина В.Н., Эстрин Р.И. Морфологические характеристики технических углеродов новой серии УМ // *Каучук и резина.* 2013. №3. С. 36–40.
45. Марков А.В. Автореферат дис. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок, докт. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2005. 48 с.
46. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова.* 2012. Т. 7. №4. С. 100–105.

Способы получения материалов и композиций на основе полиэтилентерефталата и их свойства

Polymers and compositions based on polyethylene terephthalate: methods for obtaining and properties

З.С. ХАСБУЛАТОВА^{1,3}, Р.С. ДЖАМБУЛАТОВ^{2,3}

Z.S. KHASBULATOVA^{1,3}, R.S. DZHAMBULATOV^{2,3}

¹ Чеченский государственный педагогический университет, г. Грозный

² Чеченский государственный университет, г. Грозный

³ Комплексный научно-исследовательский институт им Х.И. Ибрагимова РАН, г. Грозный

¹ Chechen State Pedagogical University, Grozny

² Chechen State University, Grozny

³ Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny

asldzam@mail.ru

В обзорной статье дается описание способов получения материалов и композиций на основе ароматических кислот (терефталевой, изофталевой) и различных диолов (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутандиола и других), разработанных отечественными и зарубежными учеными.

Ключевые слова: сложные полиэфиры, диолы, ароматические кислоты, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1,4, гександиол-1,6, терефталевая, изофталевая кислоты

The article describes the methods for producing polymers and compositions based on aromatic acids (terephthalic, isophthalic) and various diols (ethylene glycol, propylene glycol, butanediol and others), developed by domestic and foreign scientists.

Keywords: polyesters, diols, aromatic acids, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol-1,4, hexanediol-1,6, terephthalic, isophthalic acids

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-24-26

Сложные полиэфиры – продукты поликонденсации диолов (гликолей) и ароматических карбоновых кислот. В качестве кислотного компонента для получения таких полиэфиров используют терефталевую кислоту, изофталевую, нафталиндикарбоновую; гликолевого компонента – этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол гександиол-1,6, 1,4-диметилолциклогексан и др.

Комбинацией различных мономеров получают полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полибутилентерефталаты (ПБТФ), полиэтиленнафталаты (ПЭН) и полибутиленнафталаты (ПБН), на основе которых получают материалы, широко применяемые в различных областях современной промышленности.

Так, на основе известного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) различными способами получают ценные полимерные материалы, обладающие комплексом важных физико-химических свойств: вязкостью и прочностью расплава, достаточными для вспенивания, стойкостью к действию УФ-излучения, стойкостью к истиранию и пригодностью для магнитной ленты и т.д.

Вспениваемый разветвленный полиэфир (ПЭФ) – (РПЭФ) с характеристической вязкостью (ХВ) > 0,7 дл/г и вязкостью и прочностью расплава, достаточными для вспенивания, содержит 80–99,9% ПЭФ, полученного взаимодействием 75–100 мол.% двухосновной кислоты (C_{6-40}), 0–25 мол.% модифицирующей кислоты (щавелевая, сукциновая, глутаровая или сульфизофталевая кислота или их смеси), 75–100 мол.% гликоля (C_{2-10}) и 0–25 мол.% модифицирующего соединения (аминоспирт, гексаметилендиамин, 4-аминометилциклогександиметил или капролактан), 0,1–20% сополимера (СПЛ) этилена, 0,5–40% (мет)акриловой кислоты или алкил(мет)акрилата (алкил C_{1-4}) и 1–95% винилового спирта. В качестве двухосновной кислоты используют тере(изо)фталевую, нафталиндикарбоновую, 1,3(1,4)-цис-или трансциклогександикарбоновую кислоту, их алкилэфиры или их смеси, а в качестве гликоля – этиленгликоль, 1,4-бутандиол

или 1,4-диметилолциклогексан и др.; в качестве СПЛ – гидролизированный (содержание остаточных ацетатных групп 1–2%) этиленвинилацетат, стабилизированный антиоксидантом. РПЭФ содержит в качестве разветвляющего агента 0,2 мол.% пиридиновой или тримеллитовой ($C_6H_3(COOH)_3$ – бензол-1,2,4-трикарбоновой) кислоты или их ангидрида, а в качестве органических и неорганических порообразователей (порофоров) используют изопентан (I), CO_2 , азот, азодикарбонамид и др.

Пример. Смешивают сухие гранулы ПЭТФ (ХВ 0,6 дл/г), 5,0% сополимера (СПЛ), 32% этилена и винилацетата (индекс расплава 0,7 г/10 мин) и 0,5% талька, экструдировать при 275°C и гранулируют. Гранулы выдерживают при 198°C до ХВ 0,81 дл/г и вязкости расплава 5000–58000 при 280°C. Полученный разветвленный полиэтилентерефталат (РПЭТФ) загружают в первый экструдер с диаметром цилиндра 5 см при 260–274° с введением I под давлением 392–400 кГ/см², затем расплав переводят во второй экструдер (диаметром 6,25 см) с введением I при пониженном давлении 154–156 кГ/см² и вращении шнека 87 об/мин. Экструдат в виде рукава с плотностью 0,21 г/см³ и закрытыми ячейками диаметром 100–200 мкм растягивают, разрезают на листы шириной 90 см, толщиной 1,5 мм, которые после 2–3 минут кипячения в воде или нагревания при 175° приобретают толщину 2,3 мм, плотность 0,11–0,16 г/см³ и имеют кристалличности (ДСК) 31,5% [1].

ПЭФ-пленка, имеющая улучшенную разрезаемость в продольном направлении, стойкость к истиранию и пригодность для магнитной ленты и т.д., обладающая средней шероховатостью по центральной линии 0,004–0,03 мкм, коэффициентом ориентации плоскости 0,16–0,175, разностью коэффициента преломления в продольном и поперечном направлениях $55 \cdot 10^{-3}$ – $25 \cdot 10^{-3}$ может быть получена путем смешения полимера, приготовляемого полимеризацией кислотного компонента, состоящего из терефталевой кислоты и этиленгликоля с 0,005 частиц $CaCO_3$, имеющих

диаметр 0,3–2 мкм, формования смеси в неориентированную пленку с использованием, например, экструдера, вытягиванием листа в 3–5,5 раза в продольном направлении и вытягиванием сперва в 3–4 раза, а затем в 1,1–1,3 раза в поперечном направлении.

Пример: в качестве кислотного компонента используют терефталевую кислоту, гликолевого компонента – этиленгликоль, добавляют 0,05 мол.% CaCO_3 со средним диаметром частиц 0,8 мкм, проводят поликонденсацию, получают полиэфир (ПЭФ) с характеристической вязкостью 0,62, из которого формуют неориентированную пленку. Пленку вытягивают при 125°C в продольном, затем в 3,8 раза при 115°C в поперечном направлении. После этого пленку при 205°C в токе горячего воздуха термофиксируют (релаксация 3,3%), получают полиэфирную пленку (ПЭФ-ПЛ) толщиной 15 мкм [2].

Термопластичные полимеры, стойкие к действию УФ-излучения, содержащие 0,1–10% поглотителей УФ-излучения типа бензоксанинов, димеров бензотриазолов, триазинов, получают на основе ПЭТФ (полиэтилентерефталата), содержащих 5–40 мол.% 1,4-циклогександикарбоксильных остатков, 5–40 мол.% остатков изофталевой кислоты и 5–20 мол.% остатков 4,4-бифенилдикарбоновой кислоты [3].

Сложные полиэфиры с регулируемой температурой плавления получают гликолизом изотропного или ориентированного полиэтилентерефталата, термообработанного при 100–180°C в течение 30–180 мин этиленгликолем.

Гликолиз осуществляют при нагревании в присутствии катализатора (смеси ацетатов Zn, Mn, Ca) в течение 30–180 мин, отгоняют этиленгликоль и вводят серосодержащий кислотный модификатор в количестве 0,003–0,5% от массы полиэтилентерефталата. Реакционную массу выдерживают и отгоняют избыточный этиленгликоль до получения полиэфира с регулируемой температурой плавления. Дополнительно в процессе синтеза могут осуществлять дополиконденсацию после отгонки избыточного этиленгликоля в течение 30–60 мин, в присутствии трехокиси сурьмы. Из полиэфира получают гранулят. Температура плавления полученного полиэфира варьируется в пределах от 20°C до 258°C. Полиэфиры используют в текстильной, легкой и мебельной промышленности [4].

Для получения полимерного стекла с одноосно-ориентированными макромолекулами два типа линейных полимеров (полиэтилентерефталат – ПЭТФ и полиэтилен-2,6-нафталат – ПЭН) подвергались вытяжке при температуре выше температуры стеклования (T_g) – 83°C для ПЭТФ и 128°C для ПЭН с последующим охлаждением до 20°C при заданной длине вытяжки. Смещение T_g при различных λ -кратностях растяжения образцов измерялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в стеклообразном состоянии в отсутствие растягивающего напряжения. Показано, что с увеличением вытяжки полимера температура стеклования (T_g) снижается. Авторы [5] считают, что это снижение аналогично уменьшению энтропии при увеличении кратности растяжения. Показано также, что у ПЭТФ при вытяжке при $\lambda > 3$ происходит частичная кристаллизация. У ПЭН кристаллизация начинается уже при малых растяжениях. Полиэтилентерефталат широко применяется для создания композиционных материалов.

Так, композиция (КМ) с тальком имеет теплоемкость (под нагрузкой) $\geq 121^\circ$, текучесть расплава на 10% выше, чем композиция без терпенофенола (ТФ).

Пример. Смешивают 12,5% поли-2,6-диметил-1,4-фенилоксида с характеристической вязкостью (ХВ), хлороформ, 25°C – 0,4%; 41% ПЭТФ (ХВ 0,65, смесь фенола и тетрахлорэтана 3:2, 27°C); 12% поликарбоната (ПКР) [молекулярная масса (ММ) 71000], 27,7% стекловолокна (диаметр волокна 11 мкм), 0,1% талька, 12,5% ударопрочного полистирола (ПС), 4% триблок-СПЛ с концевыми ПС-блоками с ММ 29000 и средним из гидрированного полибутадиена с ММ 116000; 5% СПЛ фенола и 2,6% 5-триметилбицикло-[3,1,1]-гепт-2-ена 0,8% смеси Irganox 1010 с жирным амидом (Seepox-412S). Смесь пропускают через экструдер с вакуум-отсосом, гранулируют, отливают образцы при 282° в форму при 74°C. Полученная композиция имеет текучесть расплава под давлением 70 МПа (по каналу) 77,5 см, удлинение 6,8%, теплостойкость (под нагрузкой 1,85 МПа) 130°C, ударную вязкость по Изоду (на образцах с надрезом) 8 кгс/см² [6].

Авторами [7] предложен метод прогнозирования совместимости статистической со-ПЭФС из этилентерефталата и капролактона с поликарбонатом (ПКР). Результаты показывают, что прогнозируемые ограничения совместимости, полученные предложенным методом, вполне совпадают с экспериментальными данными об ограничении совместимости в смесях из ПЭФС и поликарбоната.

Полученная композиция (КМ) содержит 15–50% полифениленоксида (ПФО), 20–80% ПЭФ, например, ПЭТФ, их отношение 1,2:1,3–50 > 1% полимера, содержащего ароматический ПКР с молекулярной массой ТШТХГ 5–60 > 1 упрочняющего наполнителя, например, стекловолокна; 20% терпенофенола (ТФ) – продукта реакции пинена с фенолом 1:1, температура размягчения > 115°C, 0,05–5% минерального наполнителя: тальк, каолин, слюда молотая, CaCO_3 , силикаты, их смеси, возможно с ПТФЭ, например, смеси талька с 0,2% ПТФЭ, $\leq 15\%$ ударного модификатора; $\leq 2,2\%$ от КМ, стабилизаторов: затрудненных фенолов тиосоединений и жирного амида, $\leq 20 \geq 1$ незластомерного алкенилароматического полимера.

В работе [8] изучен механизм кристаллизации для кристаллических полимеров ПЭТФ и полиэтилен-1,2-дифеноксизтан-*n,n*-дикарбоксилата (ПЭДД). Наблюдение и изучение методами ДСК, рентгенооскопии и поляризационной микроскопии показывают, что химические реакции перестерификации сополимеризации не происходят в расплавленной смеси из ПЭТФ и ПЭДД. Каждый компонент кристаллизуется независимо. На их кристалличность, скорость кристаллизации и сферолитную структуру влияют два фактора: температура кристаллизации и состав смеси. Указаны факторы, затрудняющие кристаллизацию, которые выражают влияние температуры кристаллизации и состава смеси.

Методами ДСК и рассеяния рентгеновских лучей в широких углах исследована зависимость свойства сополимера (СПЛ) этилентерефталат/этиленизофталат от соотношения сомономеров. Показано, что при содержании этиленизофталата >20% СПЛ аморфен, при содержании < 15% – слабо кристаллический. С ростом содержания этиленизофталата температура стеклования СПЛ снижается [9].

Авторы [10] методами вискозиметрии, термогравиметрии, ДСК и поляризационной микроскопии исследовали структуру и свойства специально синтезированных ЖК-полиэфиров на основе поли(2-буктоксиэтиленокси-1,4-фенилентерефталата). Нашли, что полученный полимер обладает ЖК структурой нематического типа с температурным ЖК-переходом в области 245°C. Исследовали механические свойства смесей полученного ЖК-полимера с ПЭТФ и не обнаружили эффекта взаимоусиления этих полимеров. Реологические исследования вязкости смесей в области малых концентраций ЖК-полимера, проведенные на динамическом спектрометре Реометрикс RDS-7700 и на механическом спектрометре Реометрикс RMS-800 при температуре 290°C, показали, что в области концентраций ЖК-полимера 2,5–5 (вес.) динамическая вязкость расплава смеси и его вязкость при установившемся течении более чем в 5 раз снижается по сравнению с вязкостью расплава чистого ПЭТФ.

Новый ЖК-полимер можно использовать в качестве добавки к ПЭТФ, облегчающей его переработку.

Литература

1. McConell Richards, Khemali Kishan C. Вспениваемые разветвленные полиэфиры. Foamable branched polyesters Пат. 5519066 США, МПК5 С 08 J 9/00. Eastman chemical uo.. N 511.768; Заявл. 7.8.95; Оpubл. 21.5.96; НПК 521/138. US.
2. Кида Кацуми, Моримото Хироюки, Окабэ Кадзуо. Полиэфирная пленка. Заявка 193327 Япония, МПК 4 С 08 J 5/18, В 29 С 55/12. Торэ к. к.. N 63-18139; Заявл. 28.1.88; Оpubл. 3.8.89. Яп.. JP.
3. Соплиэфиры, содержащие изофталевую, 1,4-циклогександикарбоновую и 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту и поглотители УФ-излучения, и изделия из них. Copolyester containing isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and an ultraviolet light absorbing compound and articles made therefrom. Пат. 6218450 США, МПК 7 С 08 К 5/34. Eastman Chemical Co., Fagerburg, David Richard. N 09/459832; Заявл. 13.12.1999; Оpubл. 17.04.2001; НПК 524/91. Англ.. US.

4. Тамазина В.Н. Способ получения полиэфиров. Пат. 2102404 Россия, МПК6С 08 G 63/46, С 08 J 11/10. N 93047517/04; Заявл. 12.10.93; Оpubл. 20.01.98, Бюл. N 2. RU.
5. Lee S.C., Min B.G. Смещение температуры стеклования в результате растяжения полимерных цепей в стеклообразном состоянии. Depression of glass transition temperature due to the chain extension in glassy state. Polymer. 1999. 40, N19, p. 5445–5448. Англ.. GB. ISSN 0032-3861.
6. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
7. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
8. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
9. Li Baozhong Yu Jiayan, Lee Seungwoo, Ree Moonhor. Связь между физическими свойствами и составом сополимеров этилен-терефталат/этиленизофталат. Poly(ethyleneterephthalate co ethylene isophthalate) – relationship between physical properties and chemical structures Eur. Polym. J. 1999. 35, N9, p. 1607–1610. Англ. GB. ISSN 0014-3057.
10. Arayan-Sarathy S., Wedler W., Lenz R.W., Kantor S.W. Новые термотропные полиэфиры с гибкими боковыми группами: синтез, характеристика и реология их смесей с полиэтилен-терефталатом. A novel thermotropic polyester with a flexible sidegroup: synthesis and characterization, as well as rheology of its polyethylene terephthalate blends. Polymer, 1995, 36, N12 с. 2467–2471. Англ. GB. ISSN 0032-3861.

Исследование основных характеристик органокомполитов, применяемых для баллистической защиты

Investigation of the main characteristics of organocomposites used for ballistic protection

T.B. МОРОЗОВА^{1,2}, Е.В. КУПРИЯНОВА^{1,2}, В.С. ОСИПЧИК², К.А. ЯКОВЛЕВА²

T.V. MOROZOVA^{1,2}, E. V. KUPRIYANOVA^{1,2}, V. S. OSIPCHIK², K. A. YAKOVLEVA²

¹ АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково Московской области

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

¹ Central Research Institute of Special Engineering JSC, Hot'kovo, Moscow region

² Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev, Moscow

morozova-tv@mail.ru

Представлены результаты исследований основных характеристик баллистических органокомполитов с применением в качестве армирующего наполнителя арамидных волокон третьего поколения Русар-С различной текстильной структуры. Определены их физико-механические показатели, а также проведена оценка противоосколочной стойкости данных материалов. С применением новых волокон в композитных бронезащитных изделиях удалось повысить их противоосколочную стойкость на 11%.

Ключевые слова: арамидные волокна, композит, Русар-С, средства бронезащиты

The results of studies of the main characteristics of ballistic organocomposites with the use of aramid fibers of the third generation Rusar-S of various textile structures as a reinforcing filler are presented. Their physical and mechanical properties were determined, and an assessment of the splinter resistance of these materials was carried out. Use of new fibers in composite armored products enables to increase their anti-splinter resistance by 11%.

Keywords: aramid fibers, composite, Rusar-S, means of armor protection

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-27-28

Введение

Арамидные волокна отличаются высокими прочностными характеристиками и низким весом. Плотность волокон составляет 1,44 г/см³. Это на 20% меньше, чем у углеродного волокна, и на 40% меньше, чем у стекловолкна. При этом их разрывная прочность находится в пределах от 280 до 550 кгс/мм².

Наибольшее распространение в мире получили арамидные волокна Кевлар и Тварон. Они имеют относительную прочность в диапазоне 110–140 сН/текс и модуль 120–145 ГПа. Российские волокна Армос и Руслан превосходят зарубежные аналоги и показывают впечатляющие механические свойства: прочность при разрыве 190–240 сН/текс и 230–260 сН/текс соответственно, модуль упругости 140 ГПа. Волокна третьего поколения Русар-С, разработанные в 2003 году, обладают самой большой прочностью при растяжении (до 300 сН/текс) и самым большим модулем упругости (160 ГПа). Это обусловлено технологией их производства – сухо-мокрым формованием, за счет которого мономер имеет менее дефектную оболочку и более плотное ядро.

До недавнего времени волокна Русар-С применялись в намоточных органокомпозитах в ракетно-космической технике при создании оболочек высокого давления. Композиционные материалы на основе данных волокон имеют самые высокие механические показатели в мире [1]. В средствах же бронезащиты нити Русар-С до 2019 года не применялись и еще мало изучены. Однако необходимость в их использовании постоянно растет: идет работа над созданием более совершенных структур с высокими прочностными и защитными характеристиками и малым весом.

На основе новых волокон были изготовлены и исследованы текстильные материалы, на которых получены лучшие результаты защитных и упруго-прочностных характеристик [2, 3].

В данной работе проведены исследования композитных материалов на тканевой арамидной основе и полиуретановом связующем

холодного отверждения. В качестве наполнителя использованы различные текстильные структуры из нитей Русар-С линейной плотностью 58,8 текс, в том числе некрученых. Проведено сравнение с серийно выпускаемыми материалами из нитей Руслан.

Экспериментальная часть

Для исследований физико-механических и баллистических характеристик органокомпозитов были изготовлены композитные образцы по технологии холодного отверждения методом прессования. Армирующим материалом выступали ткани саржевого переплетения – наиболее эффективные с точки зрения адгезии поверхности слоев и технологичности при раскрое и пропитке связующим. Кроме того, такая текстильная текстура в совокупности с некручеными нитями позволяет свести к минимуму количество волоконных перегибов и изломов, располагая их в наиболее расправленном виде, что, в свою очередь, приводит к снижению слабых зон в композитном материале при высокоскоростном ударном воздействии (рис. 1). Суммарная поверхностная плотность наполнителя выбиралась из расчета 4 кг/м².

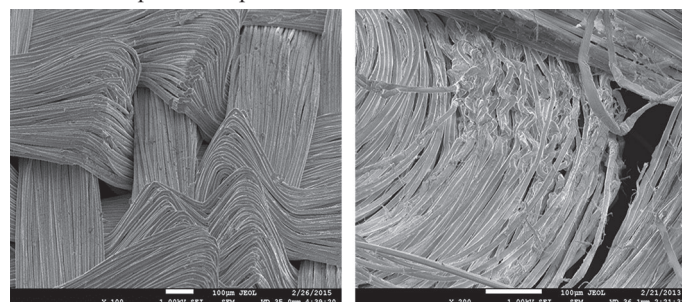


Рис. 1. Микрофотографии арамидной ткани после высокоскоростного ударного воздействия. Видна инициация разрушения волокон в местах перегибов нитей.

Выбор матрицы основан на исследованиях, проведенных Зайцевой Л.В. [4]. Полиуретановое эластичное связующее (форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100, смола ЭД-20, диамет Х, ацетон) используется в серийных органокерамических изделиях, изготавливаемых методом холодного формования, и обладает хорошей адгезией и высокими противоосколочными характеристиками. Режим отверждения: прессование при удельном давлении – 3,5 кг/см² в течение 72 часов при комнатной температуре, содержание связующего – 30–35%.

Физико-механические характеристики композитов определяли по стандартным методикам: ГОСТ 25.601, ГОСТ 25.602, ГОСТ 25.604, ГОСТ 15139. Противоосколочную стойкость определяли по ГОСТ Р 55623.

Результаты и их обсуждение

Разрушение органопластиков при воздействии высокоскоростных поражающих элементов по мере их проникания происходит, вероятно, в несколько стадий: первоначально композит подвергается сжатию, затем к нему добавляется изгибающая нагрузка, и в завершение процесса – растяжение до разрыва. Все составляющие данного процесса исследованы на элементарных образцах, результаты проведенных испытаний представлены на диаграммах (рис. 2, 3).

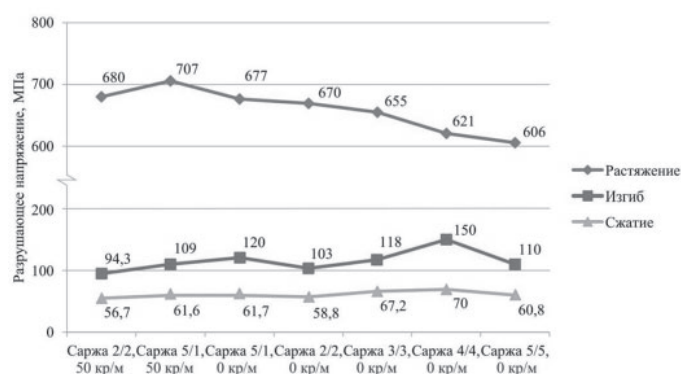


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения композита от текстильной структуры армирующего наполнителя.

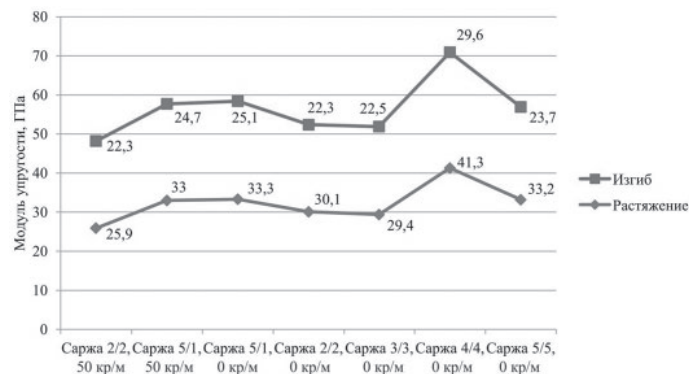


Рис. 3. Зависимость модуля упругости композита от текстильной структуры армирующего наполнителя.

На рис. 4 представлены результаты определения основной характеристики бронезащитных органопластиков – противоосколочной стойкости – скорости 50%-ного непробития образца при воздействии имитатора осколка – стального шарика диаметром 6,3 мм и массой 1,05 г.

Несмотря на то, что показатели разрушающего напряжения при растяжении композитов на основе некрученных нитей Русар-С имеют пониженные значения, главная характеристика их защитных свойств – противоосколочная стойкость – имеет преимущество до 11% над аналогичными материалами, изготовленными с применением крученных нитей. Объясняется это тем, что на работу материала оказывают влияние многие факторы в совокупности. Разрушающие напряжения при изгибе и сжатии выше в образцах, произведенных на основе распрямленных некрученных волокон. Кроме того, в случае применения в органокомпозитах тканей, имеющих протяженные системы перекрытия нитей, их заполнение в общей структуре материала увеличивается, снижается количество пор, и тем самым повышается прилегание слоев друг к другу. Данное обстоятельство подтверждается результатами испытаний по определению плотности композитных образцов (рис. 5).

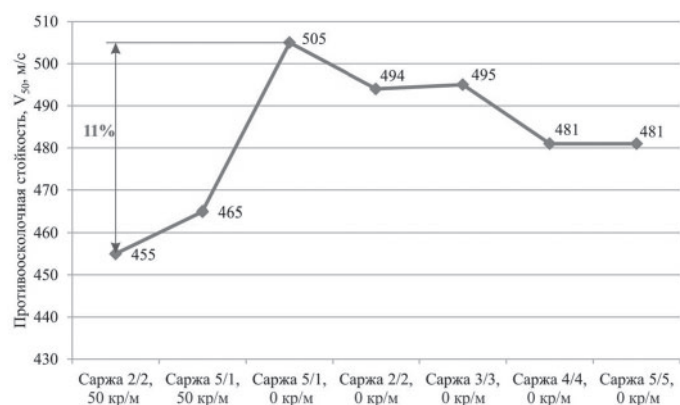


Рис. 4. Противоосколочная стойкость композитных защитных структур на основе тканей различных переплетений.

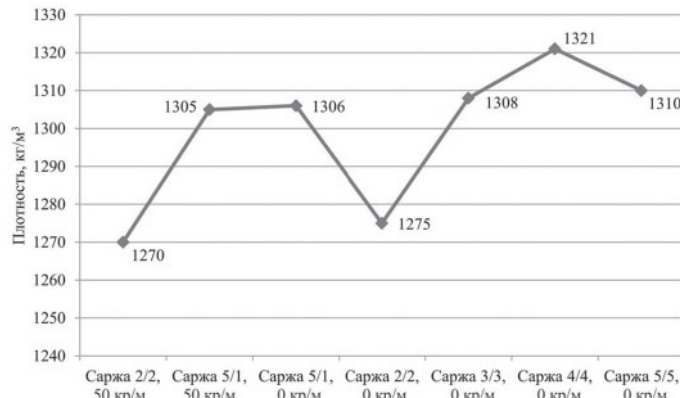


Рис. 5. Зависимость плотности композита от текстильной структуры армирующего наполнителя.

Из рис. 5 видно, что плотность органопластиков возрастает с увеличением объема содержания наполнителя. Поскольку плотность арамидных волокон Русар-С составляет 1450 кг/м³, а плотность полиуретанового связующего – 1200 кг/м³, очевидно, что в образцах на основе наиболее распрямленных волокон их содержание выше за счет более плотного прилегания друг к другу и, соответственно, уменьшения количества связующего, что положительно сказывается на бронезащитных свойствах композита.

Выводы

Композиты на основе некрученных нитей имеют пониженные показатели прочности при растяжении за счет исходной прочности составляющих их нитей. Однако, имея более упорядоченную структуру, более плотное прилегание слоев друг к другу, особенно в образцах с удлиненными перекрытиями систем нитей, и, как следствие – отсутствие пор, нежелательных перегибов волокон, повышение адгезии, органопластики на основе волокон Русар-С показали увеличение основного показателя бронезащитных свойств – противоосколочной стойкости – до 11% по сравнению с аналогичными материалами на основе скрученных нитей.

Литература

- Соколов В.В., Гусев С.А., Малинин С.А., Соколова А.П., Тихонов И.В., Щетинин В.М., Черных Т.Е., Шиянова Л.Б. Исследование эксплуатационных характеристик намоточных органопластиков на основе волокон Русар-С и Русар-НТ в интересах создания оболочечных конструкций высокого давления // Хим. технол. 2018. 19. №4. С. 146–154.
- Морозова Т.В., Дворцева А.М., Куприянова Е.В., Осипчик В.С. Исследование перспективных арамидных волокон Русар-С в средствах индивидуальной бронезащиты // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXIII. 2019. №6. С. 65–67.
- Морозова Т.В., Харченко Е.Ф., Куприянова Е.В. Исследование свойств арамидных волокон, полученных технологией сухо-мокрого формования // Вестник технологического университета. 2020. Т.23. №9. С.19–23.
- Зайцева Л.В., Харченко Е.Ф. Роль связующих в эффективной композитной подложке органокерамической брони // Тезисы докладов XII Международной научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты». – Москва, 2012. С. 47–49.

Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления

Investigation of the rheological behavior of ABS plastic grades for the production of filaments for 3D printing by layer-by-layer deposition

О.И. АБРАМУШКИНА¹, М.И. УЗОРИНА², П.В. СУРИКОВ², О.Б. УШАКОВА²

O.I. ABRAMUSHKINA¹, M.I. UZORINA², P.V. SURIKOV², O.B. USHAKOVA²

¹ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

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

¹ JSC "Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic"

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

abramushkina@mail.ru

Проведено комплексное исследование реологических свойств марок АБС-пластика, применяемых для изготовления филаментов для 3D печати по методу FDM. Показано, что в температурно-скоростных условиях печати вязкостные свойства и энергия активации вязкого течения расплавов разных марок существенно различаются. Временные параметры термостабильности расплавов при повышенной (250°C) температуре определены реологическим методом. Показано, что в условиях печати полимер не подвергается заметной деструкции, оцениваемой по изменению его эффективной вязкости. Вязкоупругость, определяющую размерную точность изделий и толщину наплаваемого слоя, оценивали по степени разбухания экструдата при разных условиях течения. Предложены критерии применимости марок АБС-пластика для производства филамента.

Ключевые слова: АБС-пластик, филамент для 3D печати, вязкоупругие свойства расплавов АБС, термостабильность, температурно-скоростной режим печати

A comprehensive study of the rheological properties of ABS-plastic grades used for the manufacture of filaments for 3D printing by the FDM method has been carried out. It is shown that under the printing temperature-speed conditions, the viscous properties of melts of different grades and activation energy of their viscous flow differ significantly. The temporal parameters of the thermal stability of melts at an elevated (250°C) temperature were determined by the rheological method. It is shown that, under printing conditions, the polymer does not undergo noticeable degradation, assessed by the change in its effective viscosity. Viscoelasticity, which determines the dimensional accuracy of products and the thickness of the deposited layer, was evaluated by the degree of swelling of the extrudate under different flow conditions. Criteria for the applicability of ABS-plastic grades for filament production are proposed.

Keywords: ABS plastic, filament for 3D printing, viscoelastic properties of ABS melts, thermal stability, temperature and speed mode of printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-29-35

В настоящее время аддитивные технологии получают все большее распространение, как при конструировании изделий, так и для изготовления без больших капитальных вложений мелких серий специальных изделий.

Прототипирование или объемное моделирование традиционно применяется в автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности для отработки конструкции и внешнего вида изделий, а также деталей, сопрягаемых с другими в различных узлах. Одним из способов прототипирования пластмассовых деталей является метод FDM (Fused Deposition Modelling) – получение объекта осаждением расплавленного филамента. Технология представляет собой создание модели за счет послойной укладки расплавленной полимерной нити или филамента, подаваемой экструдером на рабочую поверхность.

Расширение ассортимента филаментов, пригодных для FDM-печати, является важной задачей для развития данного метода моделирования. В частности, в ряде случаев изделия, полученные методом 3D печати, способны заменить изделия, производимые методом литья под давлением. Появление филаментов из так называемых «высокотемпературных» пластиков (поликарбоната, сплавов АБС с поликарбонатом, полиэфирэфиркетона, полисульфона и др.) позволяет получать различные детали конструкционного назначения. Этот метод эффективен для мелкосерийного произ-

водства, поскольку детали из таких полимерных материалов традиционно производят методом литья под давлением, требующим высоких капитальных вложений.

Попытки сформулировать критерии выбора полимеров для технологии послойного наплавления нити предприняты в ряде опубликованных работ [1, 2].

Сравнение различных термопластичных полимерных материалов, используемых в технологии FDM, по физико-механическим характеристикам приводится в статье [1]. Объектами сравнения служили следующие полимерные материалы: полилактид (PLA), АБС-пластик (ABS), полиэтилентерефталат (PET), полиамид 6 (РА6 или Nylon), термопластичный полиуретан (TPU), поликарбонат (PC). Материалы оценивали по следующим критериям:

- простота печати (оценивалась по легкости печати, адгезии слоев, максимальной скорости печати, количеству бракованных отпечатков, точности печати, удобству подачи в принтере);
- визуальное качество изделий;
- максимальное напряжение, при котором происходит излом объекта при медленном натяжении;
- удлинение при разрыве (максимальная длина объекта, растянутого до разрыва);
- ударная вязкость (энергия, необходимая для разрушения объекта при ударе);

- адгезия слоев (изотропия) (величина адгезии между слоями материала, связанная с изотропностью объекта);

- теплостойкость (максимальная температура, которую объект может выдержать до размягчения и деформации).

В частности, сравнение наиболее распространенных полимеров для FDM-печати АБС-пластика и ПЛА – по выбранным критериям показывает преимущества АБС-пластика по относительным параметрам «теплостойкость» и «ударная вязкость». Выбранные критерии являются достаточно субъективными для сравнения преимуществ одного материала перед другим. Кроме того, оценка качества других материалов имеет мало общего с принятыми механическими характеристиками полимерного сырья и изделий из них. Тем не менее, попытка такого сравнения может служить отправной точкой при выборе материала при известных требованиях к изделию из него.

В работе [2] обсуждаются свойства ряда полимеров, применяемых в 3D-печати, влияющих на качество печати: зависимость удельного объема от температуры кристаллизующихся и аморфных полимеров, кинетика кристаллизации при охлаждении кристаллизующихся полимеров и некоторые другие аспекты. Показано, что использование кристаллизующихся полимеров может быть привлекательно с точки зрения термомеханических характеристик, однако, по сравнению с печатью аморфных материалов, этот процесс сложнее контролировать, поскольку необходимо сбалансировать параметры диффузии, кристаллизации и охлаждения материала в указанном процессе.

Рассмотрение ряда работ российских авторов, посвященных изучению материалов для 3D-печати [3, 4], позволило сделать вывод, что исследования ограничиваются, в основном, сравнением механических показателей печатных образцов и образцов, полученных литьем под давлением, уделяется также внимание влиянию красителей на механические свойства. В работе [3] обсуждаются реологические свойства ПК и АБС-пластика, используемые для 3D-печати. В частности, приведены результаты исследований реологических свойств материалов и сделан вывод об оптимальной температуре печати 240–260°C, однако не указаны марки исследованных материалов, что затрудняет оценку полезности данного исследования. Характеристики полимерных материалов для разных способов 3D-печати и области использования 3D-печати в различных отраслях промышленности представлены в обзоре [4].

В зарубежной литературе встречаются более глубокие исследования [5–8] влияния параметров печати из различных полимерных материалов на свойства изделий, полученных по технологии послойного наплавления FDM [5, 6]. В работе [5] приводятся результаты исследования влияния толщины слоев на качество печатных изделий из АБС-пластика. Показано, что наилучшими механическими характеристиками обладают образцы с более тонкими слоями печати (за счет меньшего диаметра применяемого сопла). Однако значения показателей были все же ниже, чем на образцах, полученных литьем под давлением. В статье [6] обсуждается влияние ориентации на характеристики печатных образцов из АБС и поликарбоната. Влияние параметров печати на проницаемость (пористость) полых объектов различной формы подробно описано в работе [7]. В качестве параметров были приняты скорость подачи филамента, геометрия стенки и структура стенки изделия. Показано, что с увеличением множителя экструзии k (параметр управления объемом расплавленного пластического материала, выдавливаемого через сопло в единицу времени) герметичность объектов (плотность наплавленных слоев) существенно повышалась. Однако чрезмерное завышение этого показателя приводило к появлению видимых поверхностных дефектов. И, наконец, в статье [8] обоснован методологический подход к исследованию реологических и релаксационных характеристик полимерных материалов для печати по FDM-технологии. Авторами показано, что качество печатных изделий связано с вязкоупругими свойствами полимерных материалов, влияющими на выбор параметров печати (в частности, температурно-скоростного режима).

АБС-пластик является относительно дешевым конструкционным материалом для технологии FDM. Состав марок АБС, являющихся тройными сополимерами акрилонитрила, стирола и бутадиенового каучука, производителями, как правило, не раскрывается.

Этот полимерный материал обладает рядом достоинств: достаточно высокими модулем упругости и прочностью, низкой гигроскопичностью по сравнению с другими конструкционными материалами, высокой ударостойкостью и морозостойкостью, хорошей технологичностью при переработке. Однако есть и недостатки: невысокая температура эксплуатации – температура стеклования, как правило, не превышает 100°C.

Помимо механических показателей материалов и прочности соединения слоев, определяющих общий уровень механических свойств печатного изделия, необходимо учитывать вязкоупругие свойства расплава, оказывающие влияние на выбор параметров технологического режима печати и качество производимого изделия.

В настоящей работе предпринята попытка оценки вязкоупругих характеристик нескольких марок АБС-пластика, применяемого в России для производства филамента для печати методом послойного наплавления нити.

Объекты и методы исследования

Выбор филамента из АБС-пластика для 3D-печати определяется его качеством (внешний вид, стабильность размеров, наличие включений). Марку материала, из которого произведен филамент, производитель не указывает. На основании опыта АО «МИПП – НПО «Пластик» в выборе марок АБС-пластика для производства филаментов и отзывов потребителей, а также любезно предоставленных АО «Пластик» (г. Узловая, Тульской обл.) марок АБС-пластика, одна из которых применяется для производства филаментов, исследование проводили на пяти марках пластика с целью определения вязкоупругих свойств и влияния их на качество полученных методом 3D-печати образцов.

Объектами исследования являлись две отечественные марки АБС-пластика: АБС 1525-31 с ПТР 22 г/10 мин. и АБС 2020-31 с ПТР 9 г/10 мин; две марки производства CHI MEI Co. (Тайвань) – Polylac PA-747S с ПТР 6 г/10 мин. и Polylac PA-757 с ПТР 18 г/10 мин., а также марка ABS TAITALAC® 1000 производства ТАИТА (Тайвань) с ПТР = 9–19 г/10 мин.

Реологические характеристики расплавов определяли на капиллярном микровискозиметре МВ-3М с капиллярами диаметром 2 мм и отношением длины к диаметру $l/d = 20$ и 4 при температурах 210, 230 и 250°C. На основании полученных данных определяли энергию активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$. Максимальную температуру испытания выбирали с учетом температурных условий печати АБС, рекомендуемых в литературе: температура печати АБС-пластика составляет обычно 240–250°C. При сравнении реологических характеристик материалов учитывали скоростные параметры печати: линейная скорость печати АБС-пластика составляет 30–50 мм/с.

Вязкоупругие свойства расплава исследуемых полимеров оценивали по коэффициенту разбухания струи на капилляре диаметром 1 мм и длиной 8 мм, а также на специальном капилляре с геометрией сопла принтера диаметром 0,4 мм (рис. 3).

Определение начальной температуры разложения образцов АБС-пластиков методом ТГА проводили по ГОСТ 29127-91.

Технологию послойного наплавления иногда называют экструдированием слоев. Процесс отличается от экструзии тем, что продавливание полимера в виде стренга (филамента) осуществляется через нагреваемое сопло без предварительного плавления гранулята и гомогенизации расплава. Однако, как в любом экструзионном процессе, на производительность процесса оказывают влияние вязкость расплава, коэффициент формы выходной фильеры, создаваемое перед соплом давление и ряд других параметров. В зависимости от скоростных параметров экструзии, для более текучих марок АБС профиль температур может быть снижен. В то же время, не менее важным показателем является прочность соединения слоев, которая определяется как вязкостными характеристиками расплава полимера, так и его теплофизическими свойствами.

На технологические параметры получения филаментов существенное влияние оказывают вязкоупругие характеристики полимеров. Влияние их может проявляться в анизотропии филамента, колебаниях толщины (стабильности размеров), замороженных напряжениях, т.е. важна предыстория получения филамента. Таким образом, режим экструзии филамента при его получении, так же как экструзии филамента через сопло при печати методом FDM,

необходимо определять с учетом не только вязкостных параметров экструдруемых полимеров. Одним из важнейших и достаточно просто определяемых показателей вязкоупругих свойств является коэффициент разбухания на выходе из фильеры. Он влияет на диаметр экструдруемой нити и, соответственно, толщину наплавляемого слоя.

Поэтому среди задач, решаемых в настоящей работе, – исследование реологических характеристик АБС-пластика разных марок, из которых производят филаменты для печати, влияния на них температурных и скоростных условий экструдирования и 3D-печати, включая исследование разбухания экструдата при различных нагрузках.

Физико-механические показатели (паспортные) исследуемых марок приведены в табл. 1. Образцы для механических испытаний изготовлены литьем под давлением.

Из данных табл. 1 видно, что изучаемые марки различались по показателю текучести расплава (при стандартных условиях измерения) более чем в 3 раза.

При технологии послойного наплавления для АБС-пластика используют высокие температуры, достигающие 260°C, поэтому требовалось определить допустимые максимальные температурно-временные режимы переработки исследуемых материалов.

Термическую стабильность материалов определяли методом ТГА по потере массы. На рис. 1 представлена термограмма для марки АБС PolyLac PA 757 в азоте.

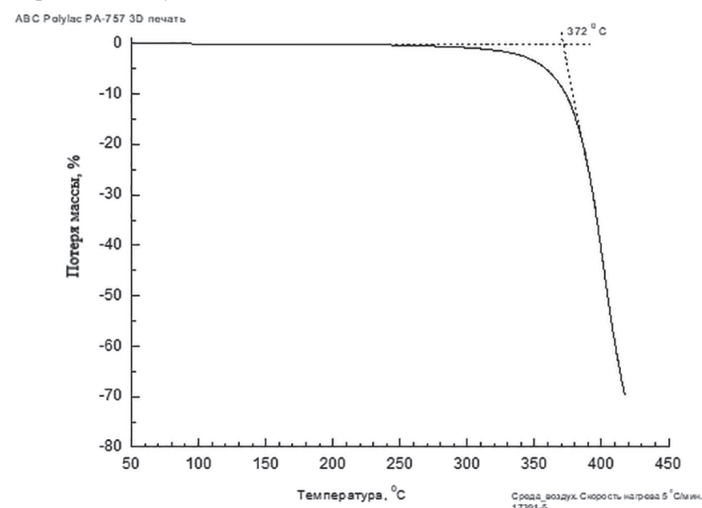


Рис. 1. Кривая ТГА для АБС марки PolyLac PA-757.

По данным ТГА, начальная температура разложения составила 372 и 379°C для АБС PolyLac PA 757 и PA 747S, соответственно. На основе полученных данных можно сделать вывод, что максимальная температура переработки АБС может достигать 340–350°C без существенного влияния процессов деструкции. Казалось бы,

в условиях печати такая температура не достигается, и можно считать, что полимер термостабилен в температурном интервале печати. Однако процесс печати аналогичен процессу экструзии, в котором параметры процесса зависят от вязкости перерабатываемого материала. Поэтому важна оценка термической стабильности материала по изменению вязкости расплава в условиях реологических испытаний и печати. Время термостабильности определяется временем, при котором изменение вязкости не превышает 15% [12] при соответствующем температурном режиме формования.

Время термостабильности материалов определяли по изменению объемного расхода (времени истечения постоянного объема) при постоянной нагрузке и температуре. Условия определения времени термостабильности: температура 250°C, нагрузка – 5 кгс, капилляр диаметром 2 мм и $l/d = 20$. Зависимости коэффициента термостабильности, который равен отношению времени истечения расплава после выдержки в течение времени τ_1 ко времени прогрева в течение 5 минут τ_5 , представлены на рис. 2.

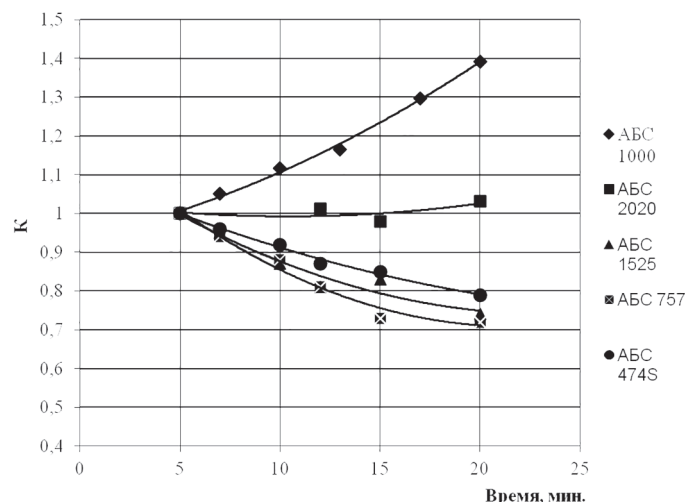


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава АБС-пластика от времени прогрева при температуре 250°C.

В табл. 2 приведены времена термостабильности расплавов АБС-пластика, исходя из критерия изменения расхода не более 15% от исходного значения.

Из полученных данных видно, что коэффициент термостабильности расплава уменьшается с увеличением продолжительности прогрева для всех исследованных марок, за исключением АБС 1000, что говорит о прохождении процессов деструкции по разному механизму. При уменьшении коэффициента К происходит снижение ММ полимера, при увеличении – происходят процессы сшивки. Время термостабильности марок АБС-пластика не превышает 10–12 мин, за исключением марки АБС 2020-31, время термостабильности которой составило более 20 мин. На основании полученных данных,

Таблица 1. Физико-механические характеристики использованных марок АБС-пластика [9, 10].

Показатель	Марка АБС-пластика				
	2020-31	1525-31	PolyLac PA 747-S	PolyLac PA 757	1000
Плотность, г/см ³	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06
ПТР, г/10 мин (220°C, 10 кгс)	9,0	22,0	6,0	18,0	9–19*
Предел текучести при растяжении, МПа	45,0	47,0	40,0	47,0	49,0
Предел прочности при разрыве, МПа	–	–	30,0	34,0	–
Относительное удлинение при разрыве, %	30,0	20,0	40,0	30,0	20,0
Предел прочности при изгибе, МПа	–	–	57,0	76,0	79,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	–	–	1700	2200	2300
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23°C, кДж/м ²	32,0	16,0	34,0	19,0	15,0
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при минус 30°C, кДж/м ²	–	–	23,0	9,0	–
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при 23°C, кДж/м ²	–	–	36,0	21,0	–
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при минус 30°C, кДж/м ²	–	–	25,0	10,0	–
Температура размягчения по Вика, $F = 1$ кг, °C	100,0	101,0	103,0	104,0	102,0
Температура размягчения по Вика, $F = 5$ кг, °C	–	–	98,0	100,0	–
Коэффициент линейного теплового расширения, 1/K	–	–	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	–
Усадка при литье, % (ISO 294-4)	0,3–0,7	0,3–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7

* Фактическое значение ПТР составило 9,3 г/10 мин.

время нахождения материала в камере прибора при проведении реологических испытаний не должно превышать 5–7 минут при температуре испытаний 250°C.

Таблица 2. Время термостабильности марок АБС-пластика при температуре 250°C.

Марка АБС	Polylac PA 757	Polylac PA 747S	2020-31	1525-31	АБС 1000
Время термостабильности, мин	10	14	Более 20	11,5	12

Время нахождения материала в камере сопла определяли как отношение объема камеры к объемной скорости истечения материала. На рис. 3 приведен эскиз камеры сопла, на основе которого приведены расчеты нахождения полимера в сопле. Для разных сопел меняется отношение длины к диаметру выходного отверстия сопла (1,5–3,4), конструкция переходного отверстия из канала подачи филамента в сопло (ступенчатый или конусный). Однако значения величин объема камер сопел достаточно близки.

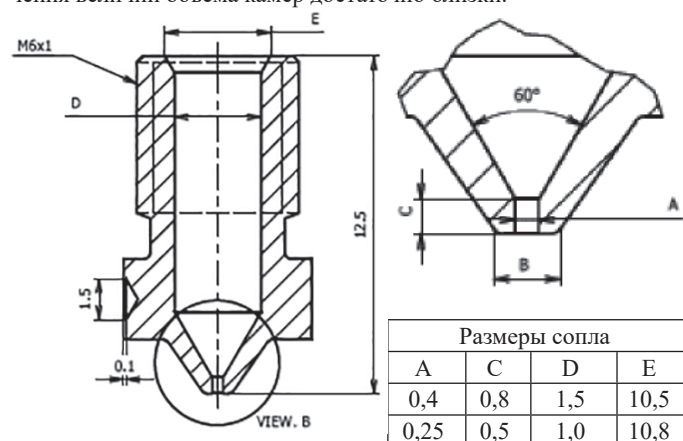


Рис. 3. Геометрические параметры стандартных сопел [11].

Линейная скорость печати АБС-пластика составляет, как правило, 40–50 мм/с [11]. Объемная скорость истечения расплава, найденная по соотношению объема камеры и линейной скорости истечения через сопло (35 мм³ и 40–50 мм/сек), составляет 5,0–6,3 мм³/с и 1,25–1,56 мм³/с для сопел диаметром 0,4 мм и 0,2 мм соответственно. Отсюда среднее время пребывания не превышает 6 и 28 с соответственно. Таким образом, процессы термической деструкции, вероятно, не должны оказывать существенно влияния на вязкость полимера при температуре печати 250°C, за исключением сопел малого диаметра.

Зависимости эффективной вязкости расплавов от скорости сдвига исследованных марок АБС-пластика при температуре 250°C представлены на рис. 4.

Из рисунков видно, что при температуре испытания 250°C с увеличением скорости сдвига вязкость исследованных полимеров меняется существенно. Однако при одинаковых значениях скорости сдвига вязкости марок АБС 1525-31 и АБС 757 близки, так же как вязкости марок АБС 2020-31, АБС-1000 и АБС-747s. Это важно при выборе режима, обеспечивающего одинаковую скорость печати.

Отметим, что в использованном диапазоне скоростей сдвига вязкость расплавов всех исследованных марок меняется в пределах одного порядка, при этом различия вязкостей разных марок составляют менее половины порядка.

Влияние температуры на вязкостные свойства при сдвиговом течении можно оценить по значению энергии активации вязкого течения. Для определения энергии активации вязкого течения использовали значения эффективной вязкости расплавов, получен-

ные при напряжении сдвига $\tau = 2,54 \cdot 10^4$ Па при температурах 210, 230 и 250°C.

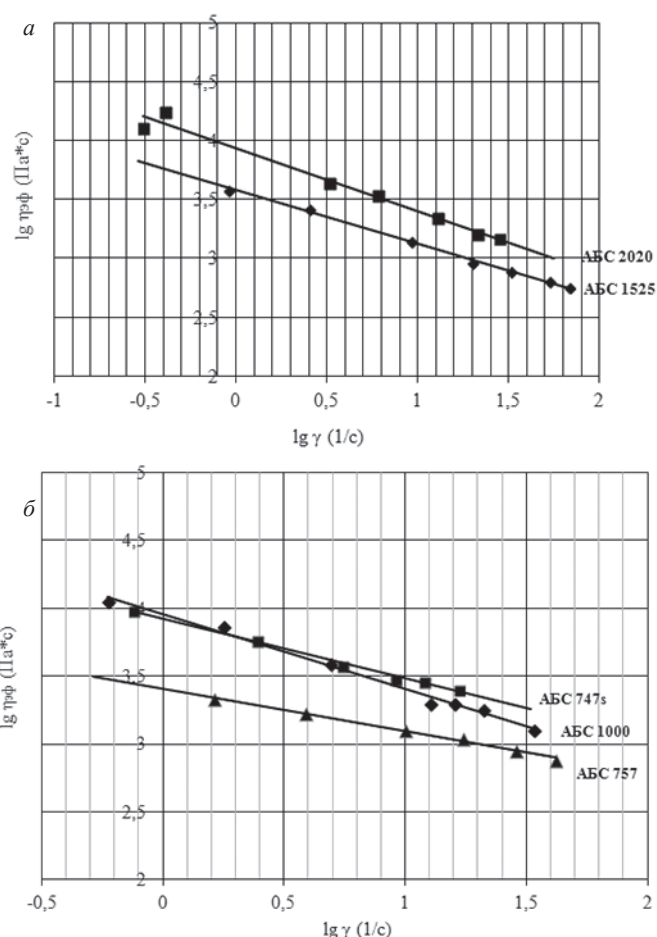


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости марок АБС-пластика от скорости сдвига при температуре 250°C: а – АБС 1525-31 и АБС 2020-31; б – АБС-100, Poly lac 747S и АБС 757.

Графики зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига и от обратной температуры приведены для АБС 1525-31 и АБС Poly lac PA 757 на рис. 5 и 6.

Энергии активации вязкого течения при постоянном напряжении сдвига $\tau = 2,5 \cdot 10^4$ Па ($\lg \tau = 4,5$), что соответствует диапазону скоростей сдвига 12–32 с⁻¹ для каждой марки в диапазоне температур 210–250°C, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Энергии активации вязкого течения расплавов АБС-пластиков при напряжении сдвига $2,54 \cdot 10^4$ Па ($\lg \tau = 4,4$).

Марка АБС-пластика	Диапазон температур, °C	Энергия активации вязкого течения $E_{акт}$, кДж/моль
Poly lac PA 747-S	210–250	98
Poly lac PA 757		90
АБС-1000		99
АБС 1525-31		102
АБС 2020-31		72

Из таблицы видно, что значения энергии активации вязкого течения различаются для исследованных марок АБС: наименьшие значения $E_{акт}$ у марки АБС-2020-31, следовательно, колебания температуры будут оказывать меньшее влияние на ее текучесть. Значения энергии активации вязкого течения остальных марок АБС близки, т.е. изменения температурных параметров, в том числе в процессе

Таблица 4. Сравнение эффективной вязкости расплава АБС-пластиков при 250°C и постоянном напряжении сдвига $2,54 \cdot 10^4$ Па или скорости сдвига $\dot{\gamma} = 10$ с⁻¹.

Марка АБС-пластика	ПТР, г/10 мин.	Эффективная вязкость при 250°C, Па·с, при $\tau = \text{const}$	Коэффициент относительной вязкости $K_{250} = \eta_i / \eta_{баз.}$	Эффективная вязкость при 250°C, Па·с, при $\dot{\gamma} = \text{const}$	Коэффициент относительной вязкости $K_{250} = \eta_i / \eta_{баз.}$
Poly lac 747-S	6,0	3050	4,82	3020	2,29
Poly lac 757	18,0	895	1,41	1240	0,95
АБС 1000	9,1	2000	3,16	2560	1,94
1525-31	22,0	633	1,0	1320	1,0
2020-31	9,0	2193	3,46	2520	1,91

последующего наплавления при печати, будут сказываться примерно в равной степени на вязкости остальных марок АБС-пластика.

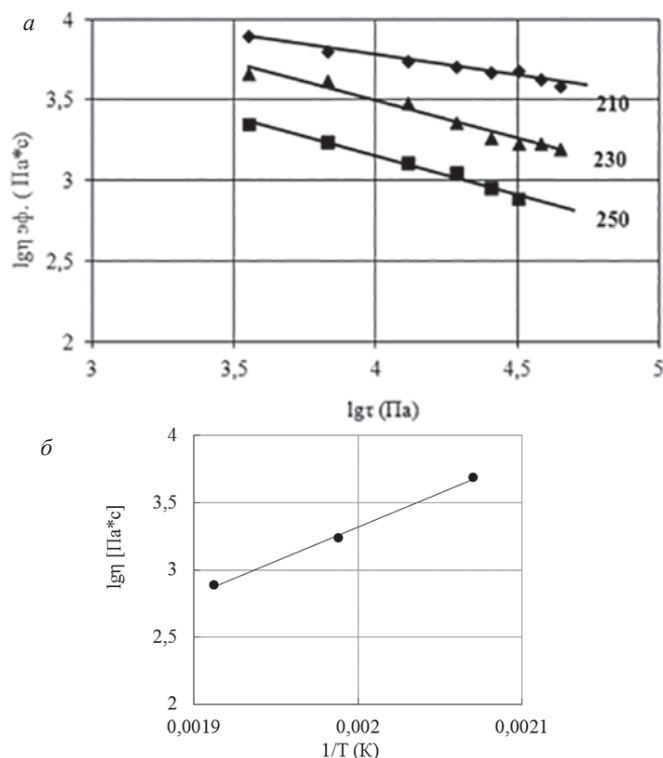


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости расплава от напряжения сдвига для АБС-757 при температуре испытания (а) и от обратной температуры (б). Цифры у кривых – температура, °С.

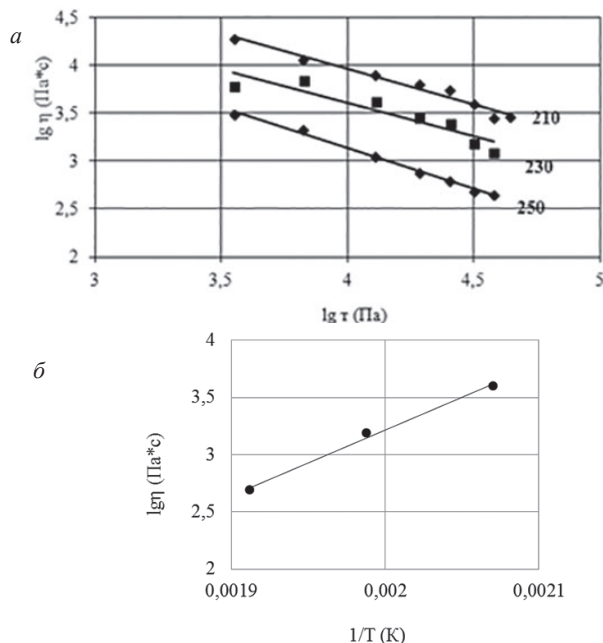


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости расплава от напряжения сдвига для АБС-1525 при температуре испытания (а) и от обратной температуры (б). Цифры у кривых – температура, °С.

Таблица 5. Коэффициент разбухания струи при линейной скорости истечения 5 мм/с на капиллярах диаметром 1 мм и 0,4 мм при температуре 250°C.

Марка АБС	Напряжение сдвига, $\text{Па} \cdot 10^{-4}$, для капилляра диаметром*		Коэффициент разбухания β , на капилляре диаметром		Разница коэф. разбухания $\Delta\beta$
	1 мм	0,4 мм	1 мм	0,4 мм	
Polylac PA 757	0,32	5,8	1,20	1,19	0,01
Polylac PA 747s	0,54	16,5	1,22	1,21	0,01
АБС 1000	0,50	29,7**	1,26	–	–
АБС 2020-31	0,43	16,0	1,27	1,23	0,04
АБС 1525-31	0,26	14,2**	1,26	–	–

Примечания:

*Расчет напряжения сдвига проводили без учета входных потерь давления.

**Значения напряжения сдвига выше критического при течении полимеров в данных условиях.

На основании полученных кривых течения определили эффективную вязкость расплава АБС различных марок при постоянном напряжении сдвига и постоянной скорости сдвига. В таблице 4 представлены данные по относительной эффективной вязкости исследованных марок при температуре 250°C. За базовое принято значение эффективной вязкости марки АБС 1525-31, как марки с наименьшей вязкостью при постоянном напряжении сдвига.

Видно, что вязкостные характеристики исследованных марок при сдвиговом течении при постоянном напряжении сдвига различаются более чем в 4 раза, при постоянной скорости сдвига – примерно в 2,3 раза.

Значения эффективной вязкости при постоянной скорости сдвига соответствовали объемному расходу истечения 5 мм³/с, что примерно соответствует объемному расходу истечения в процессе печати с линейной скоростью 40–50 мм/с через сопло диаметром 1 мм. Уменьшение диаметра сопла приводит к скоростям сдвига на 1–2 порядка выше, чем реализованные в данном исследовании. Так, при значении объемного расхода 5 мм³/с в процессе печати с применением сопла диаметром 0,4 мм скорость сдвига на стенке сопла составит примерно около 800 с⁻¹. При таком значении скорости сдвига течение расплава может стать неустойчивым, т.е. перейти в критическую область срыва струи.

В процессе печати основными задаваемыми параметрами, зависящими от перерабатываемого материала, являются температура, линейная скорость печатания и усилие подачи филамента в сопло принтера. Температура подбирается исходя из желаемой скорости печатания, усилия продавливания и, очевидно, определяется вязкоупругими свойствами материалов и диаметром применяемого сопла.

Точность и качество поверхности печатных изделий, полученных путем послойного наплавления, зависят от диаметра выходящего экструдата. Т.е. кроме диаметра сопла, требуется учитывать коэффициент разбухания экструдата на выходе из сопла, определяемый отношением диаметров экструдата и капилляра [12].

Известно, что коэффициент разбухания зависит от отношения длины к диаметру капилляра: он снижается при увеличении отношения l/d за счет более полного прохождения релаксационных процессов. Кроме того, коэффициент разбухания зависит и от отношения диаметров каналов по которым последовательно протекает расплав полимеров: с увеличением отношения диаметров каналов коэффициент разбухания экструдата растет экспоненциально до определенного предела, причем чем выше это отношение, тем выше коэффициент разбухания [12].

Для сравнения данных капиллярной вискозиметрии с течением полимеров через сопло принтера был изготовлен капилляр-сопло, повторяющий геометрию сопла принтера, которое показано на рис. 3. Он представлял собой переходной элемент, в который вкручивалось стандартное сопло принтера диаметром 0,4 мм.

Объемный расход истечения расплава через капилляр-сопло в зависимости от нагрузки, прикладываемой к расплаву, определяли при температуре 250°C. На рис. 7 показаны полученные зависимости в пересчете на линейную скорость истечения расплава для исследованных марок АБС-пластика.

Из графика видно, что нагрузка, обеспечивающая постоянную скорость истечения, существенно различается для разных марок АБС, причем эта зависимость не коррелирует с вязкостными свойствами, полученными в результате исследования методом капиллярной вискозиметрии (табл. 3).

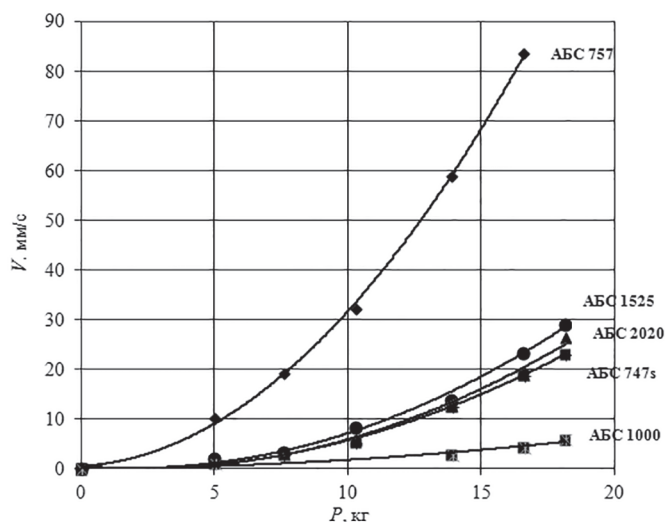


Рис. 7. Зависимости линейной скорости истечения расплава от нагрузки при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Для сопоставления эластических свойств расплава исследуемых марок при каждой нагрузке определяли скорость истечения расплава и диаметр экструдатов с помощью электронного микрометра с ценой деления 0,001 мм. По полученным данным рассчитывали коэффициент разбухания расплава. На рис. 8 представлена зависимость коэффициента разбухания от линейной скорости истечения расплава. Для марок АБС-1000 и АБС-1525-31 данные отсутствуют, поскольку поток расплава терял устойчивость: экструдат либо закручивался на выходе, либо наблюдалось неравномерное течение с закрученными участками, чередующимися с небольшими относительно прямыми участками.

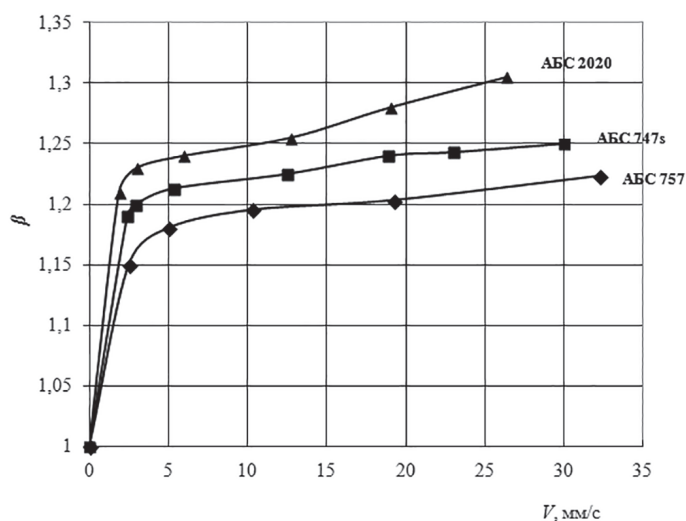


Рис. 8. Зависимость коэффициента разбухания экструдата при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм от скорости истечения расплава.

Из рисунка видно, что разбухание струи расплава возрастает с увеличением скорости истечения, при этом существенное изменение коэффициента разбухания наблюдается в диапазоне относительно малых скоростей истечения 0–5 мм/с.

На рис. 9 представлена зависимость коэффициента разбухания экструдата от напряжения сдвига в капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Зависимость коэффициента разбухания экструдата на капилляре диаметром 0,4 мм имеет несколько иной характер при изменении напряжения сдвига, чем зависимость разбухания от скорости истечения. Хотя разбухание для АБС 2020 остается высоким, для марки АБС 757 при увеличении напряжения сдвига выше $13 \cdot 10^5$ Па значение коэффициента разбухания резко возрастает и достигает значений марки АБС 2020.

Для сравнения коэффициентов разбухания экструдатов были проведены измерения на капилляре диаметром 1 мм и длиной 8 мм. Полученные данные при примерно одинаковой линейной скорости истечения для капилляров диаметром 1 и 0,4 мм приведены в таблице 5.

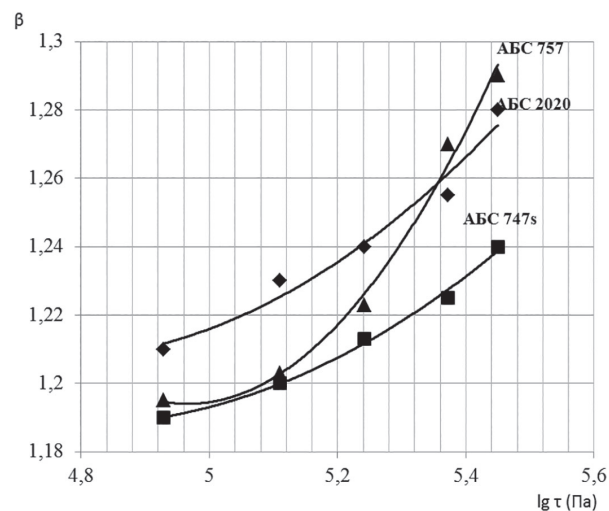


Рис. 9. Зависимость коэффициента разбухания экструдата от напряжения сдвига при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Из данных таблицы следует, что тенденция изменения коэффициента разбухания на капиллярах разного диаметра при сопоставимой линейной скорости истечения сохраняется, однако напряжение сдвига на капилляре диаметром 1 мм на порядок ниже, чем на капилляре диаметром 0,4 мм. Вероятно, высокими напряжениями сдвига, реализуемыми при использовании капилляра диаметром 0,4 мм, объясняется переход течения для марок АБС 1000 и АБС 1525-31 в критическую область уже при небольших скоростях истечения расплава.

Разница в значениях β , определенных на капиллярах различного диаметра при сопоставимых линейных скоростях истечения, составляет 1–3%. Это позволяет выдвинуть предположение, что размер струи определяется величиной линейной высокоэластической деформации вытяжки, которой подвергается расплав на входе в капилляр с последующей релаксацией на выходе. Поскольку кратность вытяжки определяется, в основном, изменением скорости движения расплава вдоль оси на входе в канал капилляра, то для капилляров разных диаметров при одинаковой линейной скорости истечения мы должны получить примерно равные кратности разбухания.

Если принять данную простейшую модель, то можно связать высокоэластическую деформацию с коэффициентом разбухания струи при течении расплава через капилляр [13]:

$$\gamma_3 = (\beta \cdot \ln \beta)^{1/2}$$

В табл. 6 приведен расчет высокоэластической деформации для капилляров разного диаметра при температуре 250°C.

Таблица 6. Расчетные значения высокоэластической деформации для капилляров разного диаметра при постоянной скорости истечения расплава при температуре 250°C.

Марка АБС	Капилляр диаметром 1 мм		Капилляр диаметром 0,4 мм	
	β	γ_3	β	γ_3
Polylac PA 757	1,20	1,26	1,19	1,22
Polylac PA 747s	1,22	1,33	1,21	1,29
АБС 1000	1,26	1,48	—	—
АБС 2020-31	1,27	1,48	1,23	1,37
АБС 1525-31	1,26	1,48	—	—

Данные таблицы свидетельствуют о существенной взаимозависимости высокоэластической деформации и кратности разбухания. Причем, около 17% роста высокоэластической деформации соответствуют изменению коэффициента разбухания примерно на 5%.

Таким образом, расчет значения высокоэластической деформации при одинаковой линейной скорости истечения расплава демонстрирует близкие значения высокоэластической деформации для капилляров диаметром 1 и 0,4 мм. Увеличение скорости истечения расплава экструдата приводит к существенному изменению высокоэластической деформации и возрастанию коэффициента разбухания. При этом соответствующее возрастание величин напряжения сдвига может приводить к изменению временных

условий, в которых реализуются релаксационные процессы. На все это оказывают влияние температурные параметры процесса, при назначении которых необходимо учитывать не только изменения коэффициента вязкости экструдированного материала (энергию активации вязкого течения), но и его вязкоупругие свойства. С учетом возможного варьирования размеров сопла, определение оптимальных параметров печати становится достаточно сложной технологической задачей.

Заключение

В работе показано, что на температурно-скоростные параметры печати методом FDM оказывают влияние вязкостные характеристики применяемых марок АБС-пластика. Марки с низкой эффективной вязкостью могут перерабатываться при более низких температурах и меньших усилиях протяжки. Из исследованных марок меньшую вязкость при 250°C имели марки АБС Polylac PA 757 и АБС 1525-31. Однако вязкостные характеристики экструдированного материала не являются однозначным критерием качества печати.

Применение АБС-пластика с повышенной текучестью расплава (ПТР 15–20 г/10 мин.) не всегда приведет к положительному результату, если полимер проявляет высокие эластические свойства в расплаве, обусловленные его структурой и составом.

Вязкоупругие свойства расплава, оцениваемые по коэффициенту разбухания экструдированной нити, являются не менее важным информативным показателем пригодности марок АБС для такого способа печати. Показано, что применение капилляров с малым диаметром и длиной может приводить к неустойчивому течению расплава, связанному с проявлением вязкоупругих характеристик расплава.

Таким образом, критерием выбора марок АБС-пластика для принятых температурно-скоростных условий печати является комплекс вязкостных и вязкоупругих характеристик расплавов.

Литература

1. FDM 3D printing materials compared: [электронный ресурс]. URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/fdm-3d-printing-materials-compared>. (Дата обращения 01.07.2021).
2. Molecular structure and design of thermoplastic polymers for 3D printing. By Tosca van Hooy, Zuyd University of Applied Sciences, The Netherlands and Varun Srinivas, Dietmar Auhl, and Jules Harings, Maastricht University, The Netherlands. : [электронный ресурс]. URL: https://www.zuyd.nl/binaries/content/assets/zuyd/onderzoek/interviews--artikelen/material-sciences_research-paper_3d-fab-print.pdf. Дата обращения 01.07.2021.
3. Реологические свойства термопластичной композиции на основе поликарбоната: зависимость от температуры переработки; влияние на механические характеристики и размерную стабильность объектов, созданных по FDM-технологии. Петрова Г.Н. и др. // Труды ВИАМ, №4 (52), 2017.
4. Коваленко Р.В. Современные полимерные материалы и технологии 3D печати. Вестник технологического университета. 2015, т.18, в.1, с.263–266.
5. Pritish Shubham, Arnab Sikidar and Teg Chand. The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling. Key Engineering Materials, 706, August, 2016, P. 63–67.
6. Jason Cantrell and others. Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D-Printed ABS and Polycarbonate Parts: [электронный ресурс]. URL: <https://mae.ufl.edu/rapidpro/pages/3D%20Printing%20Paper%20Final%20Manuscript.pdf> (Дата обращения 02.07.2021).
7. Gordeev E.G., Galushko A.S., Ananikov V.P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling. PLOS ONE 13(6), 2018: e0198370: [электронный ресурс]. URL: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0198370> . (Дата обращения 02.07.2021).
8. Mohammed Elbadawi. Polymeric Additive Manufacturing: The Necessity and Utility of Rheology: [электронный ресурс]. URL: <https://www.intechopen.com/books/polymer-rheology/polymeric-additive-manufacturing-the-necessity-and-utility-of-rheology>. (Дата обращения 02.07.2021).
9. Каталог ООО «Руспласт»: [электронный ресурс]. URL: <https://rusplast.com/catalog/abs-plastic>. (Дата обращения 02.07.2021)
10. Сайт АО «Пластик»: [электронный ресурс]. URL: <http://oaoplastic.ru/products/abs-plastics>. (Дата обращения 02.07.2021)
11. Эл. ресурс <https://wiki.e3d-online.com/images/3/3a/V6-NOZZLE-ALL.pdf>.
12. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983 – 288 с.
13. Мендельсон Р., Фингер Ф., Бэгли Е. Разбухание струи и обратимые сдвиговые деформации при экструзии полиэтилена. – В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. – М.: Мир, 1974, С. 178–191.

Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож

Investigation of polyurethane water dispersions of the Aquapol® brand for the production of artificial leather

Н.В. ЕВСЮКОВА, Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА

N.V. EVSYUKOVA, G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

Russian State University. A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Moscow, Russia

gregori84@mail.ru

В работе представлены результаты исследования водных дисперсий полиуретанов марок Аквапол® 11 и Аквапол® 22 для использования в производстве искусственных кож.

Ключевые слова: свойства водных дисперсий, полиуретановые дисперсии, процесс смачивания, волокнистые основы, искусственные кожи

The paper presents the results of a study of water dispersions of Aquapol® 11 and Aquapol® 22 polyurethane grades for use in the production of artificial leather.

Keywords: properties of water dispersions, polyurethane dispersions, wetting process, fiber bases, artificial leathers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39

Искусственные кожи (ИК), как правило, представляют собой многослойные материалы, состоящие из основ, пропитанных полимерным связующим, и пленочных полимерных покрытий, нанесенных на основу [1]. Технологии пропитки и пленкообразования во многом определяются свойствами применяемых полимерных композиций. В случае водных дисперсий полимеров это, прежде всего, их коллоидно-химические характеристики, от которых зависит седиментационная и агрегативная устойчивость связующего, и, как следствие, структура и свойства получаемых изделий [2].

Цель работы – исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож.

Полиуретановые дисперсии могут быть получены двумя способами: диспергированием растворов ПЭУ в воде и методом синтеза. Первый случай предполагает использование для диспергирования большого количества ПАВ и защитных коллоидов, которые придают изделиям сверхвысокую гидрофильность [3], второй проводят при минимальном количестве эмульгатора или при его полном отсутствии.

На свойства синтезируемой полиуретановой дисперсии оказывает влияние ряд факторов: тип полиола и его молекулярная масса, использование простого или сложного полиэфира, вид диизоцианата, тип ионной группы, вид сорастворителя и его содержание, наличие модифицирующих добавок и др. Кроме того, известно,

что в настоящее время ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» широко внедряет новую технологию синтеза простых полиэфирполиолов с ДМС-катализатором (double metal cyanide catalyst), которая позволяет получать высокомолекулярные полиэфиры (до молекулярной массы 25000) с высокой функциональностью по концевым ОН-группам. Средний размер дисперсных частиц таких латексов, в зависимости от условий синтеза, может варьироваться в широком диапазоне от 20 до 300 нм.

В работе в качестве объектов исследования использованы водные дисперсии полиуретанов отечественного производителя ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) – марки Аквапол® 11, полученный с использованием ароматического диизоцианата, сухой остаток 42%, вязкость – 1000 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$), и Аквапол® 22, полученный с использованием ароматического диизоцианата, сухой остаток – 32%, вязкость – 100 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$) [4].

Для анализа дисперсий и пленок на их основе в работе применены следующие методики и методы исследования: определение порога коагуляции и устойчивости латексов к разведению водой, определение степени дисперсности латексных частиц (ультразвуковой анализатор удельной поверхности), дифференциальная сканирующая калориметрия (калориметр теплового потока марки TA 3000 Mettler (Швейцария)), инфракрасная спектроскопия методом МНПВО с применением программы исправления спектров (погреш-

Таблица 1. Результаты определения порога коагуляции водных дисперсий полиуретанов

Условное количество добавляемого коагулянта (№ пробирки)*	Аквапол® 11	Аквапол® 22
1–5	Нет коагулюма	Нет коагулюма
6	Коагулом в виде пленки	Коагулом в виде небольших сгустков
7	Коагулом в виде хлопьев	Коагулом в виде хлопьев
8–10	Коагулом в виде сгустка	Коагулом в виде плотного сгустка
11–12	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов неправильной формы
13	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов со сменой окраски с белой на желтую
14	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов со сменой окраски с белой на желтую

* номер пробирки соответствует содержанию электролита в ммоль/л.

ность 0,01%, ИК-Фурье спектрофотометр IFS-113V фирмы BRUKER), термогравиметрический анализ (дериватограф ДВ-1, Венгрия). Деформационно-прочностные характеристики фиксировали на динамометре «Поляни» с автоматической записью результатов.

Латексы марки Аквапол® относятся к анионактивным дисперсиям, то есть стабилизированы анионактивными стабилизаторами, и их частицы несут на своей поверхности отрицательный заряд. Такие латексы способны к коагуляции под действием электролита, что характеризуется показателем порога коагуляции (Табл.1).

Из полученных результатов следует, что вплоть до шестой пробы Аквапол® марки 11 и 22 обладают и седиментационной, и агрегативной устойчивостью, то есть частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии, не оседают и не образуют агломератов. Начиная с седьмой происходит потеря седиментационной устойчивости, образуется взвесь в виде пленочных фрагментов и хлопьев, а начиная с восьмой – происходит укрупнение частиц и потеря агрегативной устойчивости латекса.

Одной из важных характеристик латексов является их устойчивость к разведению водой. Экспериментально установлено, что оба латекса устойчивы к разбавлению. Если для дисперсий, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ), при разведении водой часть эмульгатора смывается с поверхности частиц дисперсной фазы и переходит в дисперсионную среду, в результате чего снижается агрегативная устойчивость латекса и он преждевременно коагулирует, то в полиуретановых водных дисперсиях, которые стабилизированы гидрофильными группами, выполняющими роль диспергирующих агентов, этого не происходит. Эти результаты косвенно отражают содержание гидрофильных групп в полимере, которые располагаются на периферии частиц и оказывают влияние на коллоидно-химические свойства латекса, прежде всего – устойчивость к различным воздействиям, в том числе к разбавлению. Вторым фактором устойчивости латексов к разведению водой может являться размер частиц дисперсионной фазы. Известно, чем меньше размер частиц, тем выше седиментационная и агрегативная устойчивость латексов.

Степень полидисперсности латексных частиц зависит от условий его получения. Так, латексы, получаемые эмульсионной полимеризацией по периодической схеме, имеют более узкое распределение частиц по размерам, чем при непрерывной. Частицы латексов, стабилизированных анионактивными ПАВ, всегда меньше в диаметре, чем у латексов, стабилизированных катионактивными ПАВ [5].

Дисперсионный анализ, проведенный в работе, показал, что для латекса Аквапол® 11 характерно наличие частиц со средним диаметром 30–40 и 130–200 нм. Аквапол® 22 относится к монодисперсной системе наноразмерного ряда со средним размером частиц от 12 до 38 нм. Синтез таких «тонких» дисперсий происходит, как правило, без добавления извне эмульгатора (ПАВ), либо с добавлением его минимального количества [6, 7].

Вероятно, в случае синтеза Аквапол® 11 имело место добавление анионактивного ПАВ. При этом полярные группы полимера, являясь стабилизирующим компонентом, ухудшили условия сорбции эмульгатора на поверхности частиц, а в случае синтеза Аквапол® 22 в качестве стабилизаторов выступали только собственные гидрофильные группы полиуретана.

Для получения пленок использовали ножевую ракли. Отверждение пленок проводили при $T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 24 часов и далее при $T = 100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Толщина пленок составляла ≈ 103 мкм.

На рис. 1 и 2 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для латексов марки Аквапол® 11 (рис. 1) и Аквапол® 22 (рис. 2).

Из анализа ДСК-грамм следует, что у латекса марки Аквапол® 11 есть два интервала плавления: $112,96^\circ\text{C}$ и $174,6^\circ\text{C}$, в отличие от Аквапол® 22, где имеет место один эндотик при температуре $133,90^\circ\text{C}$.

Видно, что при температуре 223°C на ДСК-грамме латекса марки Аквапол® 22 присутствует экзотик, по всей видимости, связанный с наличием большого числа гидрофильных групп и выделением паров воды. Также для этого латекса на ДСК-граммах очевидно

наличие участков, связанных с уменьшением интенсивности процесса плавления, т.е., вероятнее всего, имеют место процессы, сопровождаемые поглощением тепла с возможным выделением определенных компонентов. Из кривой ДСК латекса Аквапол® 22 видно, что он способен кристаллизоваться. У латекса марки Аквапол® 11, где при синтезе применим не алифатический, а ароматический диизоцианат, способности к кристаллизации не наблюдается.

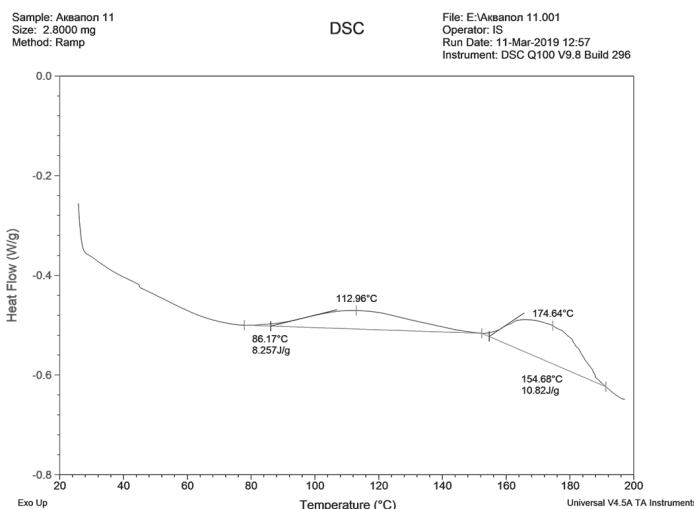


Рис. 1. Результаты ДСК латекса марки Аквапол® 11.

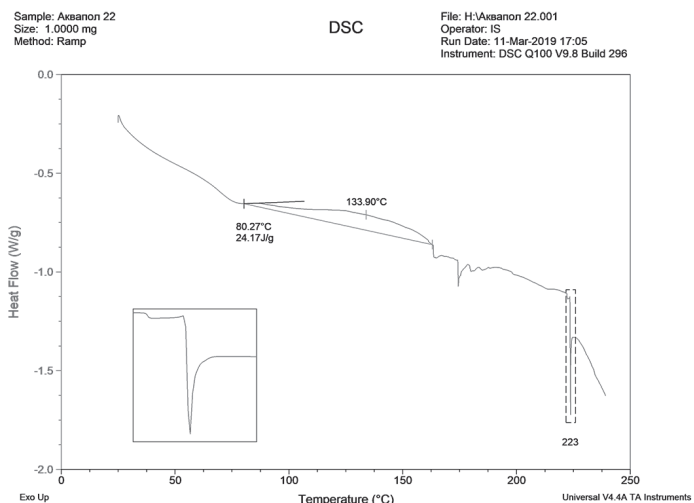


Рис. 2. Результаты ДСК латекса марки Аквапол® 22.

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) пленок представлены на рис. 3 и 4.

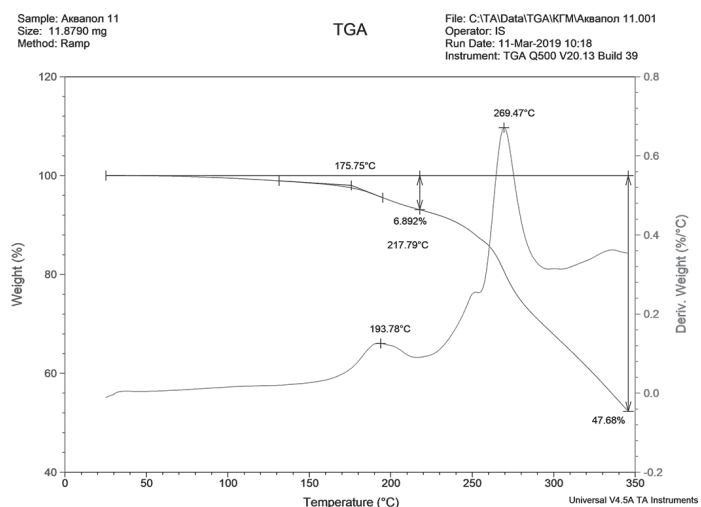


Рис. 3. Результаты ТГА латекса марки Аквапол® 11.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, латекс марки Аквапол® 11 имеет два температурных пика: неявный $193,78^\circ\text{C}$ и ярко выраженный $269,47^\circ\text{C}$. Аквапол® 22 характеризуется одним пиком плавления $299,98^\circ\text{C}$ и широким интервалом $299,98-143,33^\circ\text{C}$

(рис. 4). Очевидно, что полиуретан на основе ароматического диизоцианата Аквапол® 11 имеет более высокую T_g вследствие большей жесткости. Помимо этого, процесс стеклования этого полиуретана имеет более сложный характер. На температурной зависимости теплоемкости Аквапол® 11 отчетливо видны две области перехода.

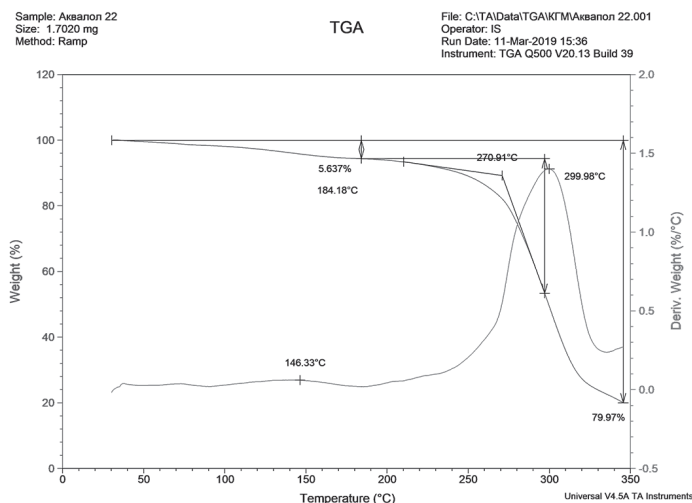


Рис. 4. Результаты ТГА латекса марки Аквапол® 22.

На рис. 5, 6 приведены ИК-спектры исследуемых латексов.

Уретановая группа $-\text{CONH}-$ представляет собой своеобразный «гибрид» амидной $-\text{CONH}-$ и сложноэфирной $-\text{OCO}-$ групп. В спектрах полиуретанов, как правило, наблюдается четкая интенсивная полоса в области 3450 см^{-1} , которая совпадает с полосой в спектрах поглощения амидов. В зависимости от вида образуемой водородной связи полоса валентных колебаний $-\text{NH}-$ сдвигается в низкочастотную сторону на $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$. Из спектров, представленных на рис. 5 и 6, очевидно, что для Аквапол® 11 это значение 3289 см^{-1} , а для Аквапол® – $22\text{--}3300\text{ см}^{-1}$.

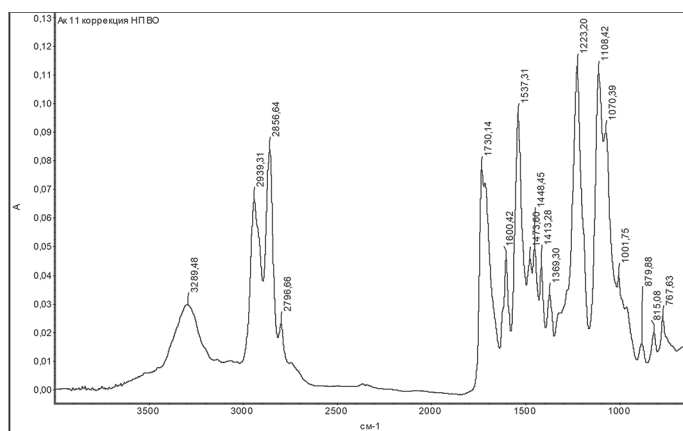


Рис. 5. ИК-спектр латекса марки Аквапол® 11.

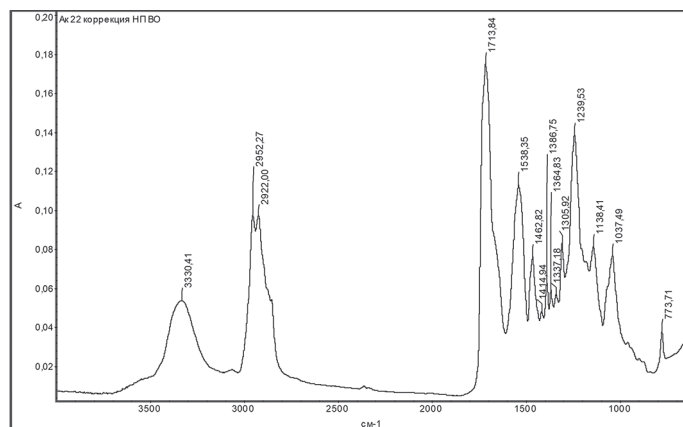


Рис. 6. ИК-спектр латекса марки Аквапол® 22.

Так как в полиуретанах, как и в полиамидах, независимо от их химической структуры, большинство групп $-\text{NH}-$ участвуют в образовании водородных связей, полоса валентных колебаний

$-\text{NH}-$ обычно располагается в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. В этой же области спектра $3280\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ лежит полоса валентных колебаний ассоциированных $-\text{NH}-$ групп в полиамидах. Образование водородных связей сопровождается значительным увеличением интенсивности и полуширины полосы $-\text{NH}-$, кроме того, в спектре появляется еще одна полоса колебаний в области $3060\text{--}3080\text{ см}^{-1}$.

Водородные связи могут образовывать не только уретановые группы, но и другие, например, кислород простого или сложного эфира, ароматические ядра, амидная группировка, мочевиная группа, и др. Основные типы водородных связей в полиуретанах как на основе простых, так и сложных полиэфирах – это связи между $-\text{NH}-$ уретановой группой (I), карбоксилем сложноэфирной группы (II) и кислородом простого эфира (III). Также возможно образование водородных связей, где акцептором протона является кислород алкоксильной группы уретана (IV) или сложного эфира (V) (рис. 7).

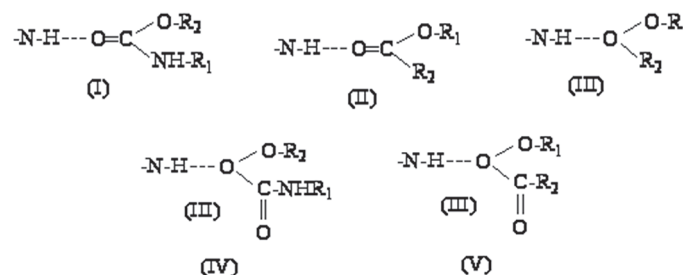


Рис. 7. Основные типы водородных связей в полиуретанах.

В полиуретаномочевинах и полиамидоуретанах существует сильная водородная связь с участием амидной или мочевиной групп. Характер водородных связей зависит от таких факторов как реакционная способность групп, их концентрация и распределение в цепи полимера, стерические условия образования Н-связей и др. Известно, что сдвиг частоты валентных колебаний $-\text{N}-\text{H}-$ при образовании ассоциатов типа (I) составляет 130 см^{-1} при больших концентрациях, когда возникают полимерные ассоциаты, и примерно 100 см^{-1} – при малых (димерные ассоциаты). Для ассоциатов типа (II) и (III) сдвиг составляет $80\text{--}90$ и 130 см^{-1} соответственно. Доля водородных связей увеличивается в ряду заместителей при переходе от N-алифатических к N-нафталиновым кольцам. Это объясняется различием протонно-донорной способности группы $>\text{NH}$ и протонно-акцепторной способности группы $>\text{C}=\text{O}$ в этих соединениях. Ароматические заместители увеличивают протонно-донорную способность.

В области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ расположены полосы, характеризующие колебания простой или сложноэфирной части уретановой группы. Колебания уретановой группы $-\text{C}=\text{O}-$ и $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ проявляются в виде высокочастотных полос поглощения в области $1230\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и низкочастотных – $1020\text{--}1170\text{ см}^{-1}$.

На ИК-спектре Аквапол® 11 присутствует интенсивная полоса поглощения от 1475 до 1525 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям арильного радикала, что подтверждает ароматическую природу диизоцианата, используемого при синтезе данного латекса. Для латекса марки Аквапол® 22 эта полоса поглощения отсутствует.

В спектре Аквапол® 11 наблюдается пик 1730 см^{-1} , отнесенный к колебаниям свободного от водородных связей ассоциированного карбонила. Положение полосы валентных колебаний неассоциированной карбонильной группы зависит от положения и строения заместителей при атоме азота. В спектре Аквапол® 22 с N-алкильным заместителем полоса сдвигается на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную сторону – до 1713 см^{-1} , по сравнению с ее положением в уретане с арильным заместителем – 1730 см^{-1} .

В целом на обоих ИК-спектрах имеет место интенсивная полоса поглощения в диапазоне частот от 1690 до 1725 см^{-1} , которая отвечает за уретановую группировку, а также широкая полоса поглощения от 3500 до 3000 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания $\text{NH}-$ и $\text{OH}-$ групп, входящих в состав макромолекулы полиэфируретана.

Одна из косвенных характеристик, зависящих от коллоидного состава дисперсий, – показатели физико-механических свойств монолитных пленок.

В таблице 2 приведены результаты определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения и твердости пленок, полученных из латексов обеих исследуемых марок.

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики пленок из водных дисперсий полиуретанов марок Аквапол® 11 и Аквапол® 22.

Марка	Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Твердость по Кенигу, усл. ед.
Аквапол® 11	21	360	0,1
Аквапол® 22	43	18	0,65

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что пленки из латекса марки Аквапол® 11 обладают более низким значением предела прочности при растяжении, проявляют большую высокоэластичность и меньшую твердость по сравнению с пленками из латекса марки Аквапол® 22. Это достаточно хорошо согласуется с их химическим составом. Латекс Аквапол® 11 синтезирован с применением ароматического диизоцианата, а латекс марки Аквапол® 22 – алифатического.

Также прослеживается корреляция с дисперсным составом латексов, первый из которых является дидисперсным с размером частиц 30–40 и 130–200 нм, а второй – монодисперсным со средним размером частиц от 12 до 38 нм. Очевидно, что чем меньше размер частиц дисперсионной фазы, тем прочнее и бездефектнее получаемые пленки.

В работе проведен анализ свойств водных полиуретановых дисперсий. Экспериментально установлено, что вплоть до «порога коагуляции» 6 Аквапол® марок 11 и 22 обладают и седиментационной, и агрегативной устойчивостью, оба чрезвычайно устойчивы к разбавлению водой. Дисперсионный анализ показал, что латекс Аквапол® 11 относится к дидисперсной системе наноразмерного ряда с диаметром частиц 30–40 и 130–200 нм, Аквапол® 22 – к монодисперсной системе – 12–38 нм. Определено, что латекс Аквапол® 22 на основе алифатического диизоцианата способен кристаллизоваться, в отличие от Аквапол® 11, синтезированного с применением ароматического диизоцианата. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в ИК-спектрах обоих латексов имеет место интенсивная полоса поглощения в диапазоне частот от 1690 до 1725 см⁻¹, отвечающая за уретановую группировку, а также широкая полоса поглощения от 3500 до 3000 см⁻¹, которая отвечает за валентные колебания NH- и OH-групп, входящих в состав макромолекулы полиэфируретана. Установлено, что пленки из латекса марки Аквапол® 11 обладают более низким значением предела прочности при растяжении, проявляют большую высокоэластичность и меньшую твердость по сравнению с пленками из латекса марки Аквапол® 22.

Литература

1. Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Полиуретановые технологии, 2008, Выпуск №4, с. 17.
2. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров» / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, Ю.С. Матвеев; под ред. Г.П. Андриановой. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: КолосС, 2008 – 366 с.
3. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб: Университет ИТМО, 2019 – 138 с.
4. Мищенко Н.П., Короткова В.С., Лебедев Ю.Т., Панов Е.Э., Сафонов В.В. Полиуретановые дисперсии на основе ДМС -полиэфиров, образующие покрытия с низким водопоглощением. Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, №1–2, с. 38–41.
5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. – 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2015 – 672 с.
6. Агрегативная устойчивость латексов: Учеб. пособие / Барабанов В.П., Третьякова А.Я.; Казан. хим.-технол. ин-т им. С.М. Кирова. – Казань: КХТИ, 1989.: ил.; 20 с.
7. Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – М.: Юрайт, 2016. – 287 с.

Перспективы использования полимерных композиционных материалов при изготовлении протезов (обзор)

Prospects for the use of polymer composite materials in the manufacture of prostheses (review)

П.Н. ТИМОШКОВ, М.Н. УСАЧЕВА, А.В. ХРУЛЬКОВ, Л.Н. ГРИГОРЬЕВА

P.N. TIMOSHKOV, M.N. USACHEVA, A.V. KHRULKOV, L.N. GRIGORIEVA

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных Материалов»

Государственный научный центр Российской Федерации, Москва

Federal state unitary enterprise "All-Russian scientific research institute of aviation materials" State research center of the Russian Federation,

Moscow

mar.name@mail.ru

Одним из направлений применения композиционных материалов является их использование при изготовлении деталей протезов конечностей. Достижения в разработке композиционных материалов в последние годы привели к активному росту их применения в современной ортопедической медицине. Композиты обладают превосходными характеристиками прочности и веса по сравнению с металлическими материалами, биосовместимостью, что позволяет их использовать в производстве протезов. В статье рассмотрены различные композиционные материалы и их физико-механические свойства, компании-изготовители и их продукция для людей с разными потребностями. В ВИАМ в настоящее время разработана целая серия материалов, которые могут быть предложены для изготовления протезов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, протез, протезирование, ортопедия

One of the areas of application of composite materials is their use in the manufacture of parts of prosthetic limbs. Advances in the development of composite materials in recent years have led to an active growth in their use in modern orthopedic medicine. Composites have excellent characteristics of strength and weight compared with metallic materials, as well as biocompatibility, which allows them to be used in the manufacture of prostheses. The article discusses various composite materials and their physico-mechanical properties, manufacturing companies and their products for people with different needs. VIAM has developed a whole series of materials that can be proposed for the manufacture of prostheses.

Keywords: polymer composite materials, prosthesis, prosthetics, orthopedics

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-40-43

Введение

В настоящее время композиционные материалы применяются во многих отраслях промышленности, в том числе в авиастроении, ракетостроении, судостроении, автомобилестроении и других. Эти материалы обеспечивают высокую прочность конструкций при небольшом весе. Так, в ВИАМ разработан целый ряд материалов, которые могут удовлетворить различным эксплуатационным требованиям. Одновременно разработаны «Стратегические направления до 2030 года» [1], благодаря чему продолжается совершенствование существующих материалов и разработка новых.

В самолете МС-21 предусмотрен достаточно большой объем применения композиционных материалов. Если раньше предполагалось эти композиционные материалы покупать за рубежом, то сейчас стоит задача перейти на отечественные, и ВИАМ эту задачу успешно решает, благодаря тому, что идет создание российских ПКМ, не уступающих по свойствам зарубежным. В двигателе пятого поколения ПД-14 использованы двадцать новых материалов, разработанных в ВИАМ, среди которых материалы для изготовления мотогондолы: углепластики и стеклопластики [2].

Полимерные композиционные материалы могут применяться, например, для изготовления пылезащитного устройства вертолетного двигателя [3], включать полые углеродные микросферы [4].

При этом свойства материалов во многом зависят от метода изготовления будущей детали. Например, при автоклавном формовании достигаются максимально возможные свойства (прочность, жесткость) и минимальная пористость изделий из ПКМ [5]. Одновременно надо отметить, что для обеспечения стабильности следует использовать автоматизированные способы изготовления

заготовок формуемых деталей (методы ATL и AFP), которые обеспечивают экономию материалов, снижение доли ручного труда, исключение дефектов, обусловленных человеческим фактором [6].

Данный аналитический обзор выполнен в рамках реализации комплексного научного направления 13 «Полимерные композиционные материалы», раздел 13.2 «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 7, 8].

Проектирование протезов

Одним из интересных направлений применения композиционных материалов является их использование для изготовления протезов конечностей. Протезы – это искусственные устройства, которые заменяют отсутствующие части тела (конечности) или суставы. Человек может столкнуться с ампутацией из-за болезни или несчастного случая. Таким образом, ампутированные конечности заменяются протезами, которые разработаны для удовлетворения естественных человеческих потребностей, чтобы люди продолжали свою повседневную жизнь. Они, хоть и не в полной мере, но способны вернуть людям функционал потерянных конечностей [9].

Протезирование – сложный производственный процесс. При проектировании протеза необходимо учитывать, что у каждого ампутанта своя масса тела и различный уровень активности, поэтому протезные предприятия предлагают широкие линейки изделий с различным модулем упругости для удовлетворения потребностей заказчика. Однако пока не существует материала, который удовлетворял бы всем потребностям одновременно. Протез должен быть легким и достаточно прочным, а также эстетически приятным и в достаточной степени водонепроницаемым [10].

Чтобы обеспечить функциональность протезов, схожую с движением живой ноги, в настоящее время применяются гидравлические, электрические и прочие схемы. Усложнение протеза приводит к увеличению его веса, что заставляет конструкторов применять материалы с более высокими характеристиками, в том числе полимерные композиционные материалы. Нагрузки, воспринимаемые при работе протеза, включают изгиб, крутящий момент голени, крутящий момент лодыжки. Поэтому выбор композиционного материала должен осуществляться с учётом всех видов нагрузок (рис. 1).

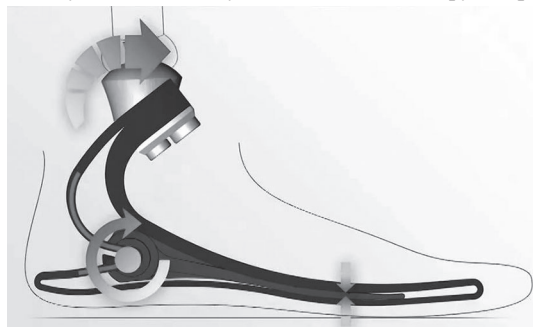


Рис. 1. Нагрузки, которые испытывает протез при ходьбе [11].

Благодаря высокому модулю упругости применяемых армирующих наполнителей, протезы обладают требуемой жесткостью и обеспечивают амортизацию конструкции искусственной стопы, позволяя ей работать подобно настоящей стопе (рис. 2).



Рис. 2. Протез голеностопа из композиционного материала.

Достижения в разработке композиционных материалов в последние годы привели к активному росту их применения в современной ортопедической медицине и позволили серьезно улучшить их биомеханические характеристики и дизайн. Композиты обладают превосходными характеристиками прочности и веса по сравнению с металлическими материалами, а также хорошей биосовместимостью [12].

Выбор протеза нижней конечности осуществляется с учетом таких свойств как высокая прочность при растяжении, высокая прочность при сжатии, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, высокая прочность при сдвиге, гибкость, долговечность и экономичность. Протезы должны иметь высокую прочность, чтобы обеспечить практичность и долговечность. Протез нижней конечности должен сгибаться назад, отклоняться под углом 20° и иметь высокую эффективность возврата энергии. Эти характеристики зависят не только от механических свойств материала, но и от конструкции стопы и процесса изготовления протеза. Наряду со свойствами, упомянутыми выше, протезные стопы должны быть доступны по цене, просты в ремонте, легко заменяемы, просто надеваться и сниматься [13, 14].

Из-за изменений человеческого тела с течением времени, изменения роста или веса протезные конечности необходимо время от времени менять или корректировать. Замена или ремонт могут стать дорогостоящими, если материал, из которого изготавливают протезы, дорогой. Обычно используют следующие материалы: углеродное волокно, стекловолокно, полипропилен, усиленное углеродное волокно, кевлар и т.д., свойства которых отвечают требованиям. В соответствии с требованиями, предъявляемым к протезам, а также с учетом физико-механических свойств материалов, выбирается подходящий материал [9].

Введение армированного углеродным волокном полимера в протез совершило революцию для профессиональных спортсменов

(рис. 3.) [15, 16]. Первый протез голеностопа, сделанный полностью из углепластика – Flex Foot, был разработан Philips в 1985 году [17, 18]. С тех пор был разработан широкий ассортимент моделей с целью более полного удовлетворения потребителей с ампутированными конечностями. Современные спринтерские протезы не содержат пятки, люди бегут «на пальцах», и, как правило, конструкция включает шарнир с длинным основанием [19–21].

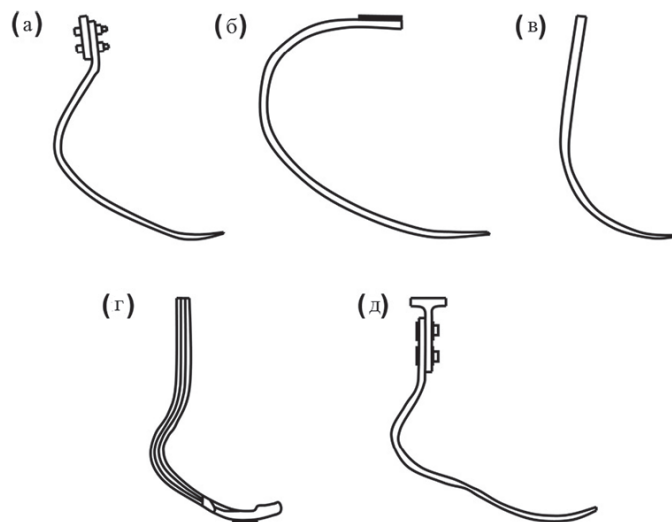


Рис. 3. Примеры различных протезов для спортсменов: а) Cheetah (Össur), б) Flex-Run (Össur), в) Flex-Sprint (Össur), г) C-Sprint (Otto Bock), д) Sprinter (Otto Bock).

В работе [13] автор проанализировал механические свойства углеродного волокна, стекловолокна и смеси для использования в изготовлении протезов. Автор изучил свойства материала с учетом ориентации армирующего наполнителя и сравнил материалы при испытаниях на изгиб. Было обнаружено, что углеродное волокно с непрерывными и прямыми волокнами было в 3 раза прочнее, чем стекловолокно. Автор выдвинул схему ориентации для каждого слоя волокна, которое привело к повышению прочности при растяжении и сжатии в конечном изделии.

Первая структура: $[+45, -45, 0, 90]$, где волокна, уложенные на угол 0°, воспринимают на себя продольные нагрузки, волокна с ориентацией 45° распределяют напряжение сдвига, волокна, ориентированные на 90°, обеспечивают формоустойчивость конструкции. Если между волокнами присутствует зазор, то это вызывает концентрацию напряжения и увеличивает риск расслоения материала, что нежелательно. Предложенная автором структура позволяет устранить эти проблемы.

В работе [22] изучали механические свойства углеродного волокна, кевлара и стекловолокна. Авторы отметили, что кевлар является самым легким материалом из рассматриваемых, но и самым дорогостоящим. Материал обеспечивает отличную прочность при растяжении и стойкость при скручивании. Однако кевлар в структуре ПКМ плохо работает на сжатие – наблюдаемая прочность при сжатии в 5 раз меньше, чем прочность при растяжении. Кевлар обладает хорошей химической стойкостью, но обладает низкой адгезией к смоле. Авторы работы предлагают использовать кевлар одновременно с углеродным волокном в составе ПКМ, чтобы убрать недостатки кевлара и сохранить легкость, жесткость и ударопрочность. Такой материал также обладает хорошей прочностью при сжатии и при растяжении, гибкостью, экономичностью и небольшим весом.

Там же [22] авторы изучали свойства ПКМ, армированных стекловолокном, которые по свойствам оказались прочными, гибкими, экономичными материалами, однако их высокая относительная деформация под нагрузкой затрудняла восстановление первоначальной формы. Затем авторы изучили смесь стекловолокна и углеродного волокна в качестве армирующего наполнителя. Этот материал может обеспечивать хорошую прочность, долговечность, экономичность, жесткость и приемлемый вес. Смесь стекловолокна с углеродными волокнами улучшает механические свойства по сравнению с исходным стеклопластиком, увеличивает долговечность при относительно умеренной стоимости.

Протез, изготовленный полностью из полимерных материалов, обладает низким модулем упругости, однако низкая прочность ухудшает удобство его использования. Характеристики металлической искусственной конечности также часто оказываются неудовлетворительными для пользователей [11]. Полимер, армированный волокнами, обладает низким модулем упругости и высокой прочностью, а также устойчивостью к коррозии и усталостным характеристикам [23].

Процесс проектирования протезов во многом зависит от качества проведенного предварительного обследования человека для определения характеристик будущего изделия. Это помогает разрабатывать дальнейший дизайн протеза после создания его прототипа. Основная цель конструкции протезной стопы – восстанавливать функции потерянной конечности. Пассивная пружина и амортизатор могут имитировать лодыжку при низком уровне активности: ходьба с медленной или средней скоростью, небольшие восхождения и спуски. Для этих целей доступны различные протезы с постоянной жесткостью. Однако для быстрой ходьбы или ходьбы по лестницам физиологическая функция, возлагаемая на протез лодыжки, существенно усложняется и требует большой работы мускулатуры [24].

Одной из проблем в конструировании протезов является достижение соответствующего диапазона жесткости, расположение соединений и пружинных элементов с учетом различных нагрузок, которым подвергается протез. Это требует применения механизма, который имитирует жесткость живой ступни, и управления в реальном времени, которое изменяет жесткость в соответствии с потребностями пользователя. Авторы статьи [24] определяли жесткость посредством моделирования методом конечных элементов. Были проведены механические измерения, после чего модель усовершенствовали, включив в нее пружинный элемент.

Электроактивные полимеры становятся все более популярными в качестве компонентов протезов, среди которых выделяются ионные полимер-металлические композиты. Этот материал может действовать как чувствительный элемент и как исполнительный механизм, без использования внешнего источника энергии. Применение этих материалов позволит пользователю больше контролировать протез и, следовательно, реагировать на внешнюю среду более естественным образом. Такие материалы обладают хорошей проводимостью электрических сигналов, гибкостью, легким весом, биосовместимостью, низким энергопотреблением. Их можно использовать во влажной среде. Однако существует ряд проблем, связанных с полимер-металлическими композитами: чувствительность к изменениям напряжения, деформации, температуры, влажности, давления. Может также наблюдаться нестабильность физико-химических свойств [25–27].

В патенте Philips [18] описывается изобретение протезной стопы и ноги, обеспечивающих высокую степень подвижности человека с ампутированной конечностью, ранее не доступной предшествующим протезам. Для изготовления голени, стопы и пятки протеза используются пропитанные смолой высокопрочные углеродные волокна, причем все три части имеют значительную гибкость и высокий возврат энергии, для того чтобы обеспечить носителю высокую мобильность и естественность ощущений. Все три части протеза жестко соединены, при этом гибкость голени увеличивает гибкость стопы и пятки одновременно с вращением лодыжки. Преимущество протеза в том, что он водонепроницаем, не имеет механических движущихся частей, которые изнашиваются, требуют обслуживания и подвержены коррозии. Данный протез можно изготавливать не только из углеродного волокна, но и из стекловолокна, кевлара, нейлона для обеспечения низкого веса и динамических характеристик протеза.

Компании, изготавливающие протезы

Изготовлением протезов с использованием композиционных материалов занимаются различные фирмы из Германии, Великобритании, Исландии и других стран.

Компания iWalk из Великобритании производит роботизированный протез голенистопа PowerFoot One [29], оснащенный микропроцессорами и сенсорами, которые автоматически (500 раз в секунду) регулируют положение стопы и подстраивают протез к различным видам ходьбы. Протез изготавливается из алюминия,

титана и углепластика. Однако цена такого устройства начинается с 10000 \$.

В Германии компанией Ottobock производятся стопы из углепластика, наиболее популярной является C-Walk (рис. 4), которая имеет высокий возврат энергии, поглощает вертикальные удары и обеспечивает упругое наступание на пятку. Также изготавливается стопа «Тритон», которая хорошо подходит для различных видов ходьбы, в том числе для спуска по лестнице. Компания предлагает C-Leg – коленный шарнир, рама у которого выполнена из углеродного материала, он повышает активность человека и сокращает случаи падения [30].



Рис. 4. Протез энергосберегающей стопы C-Walk от Ottobock.



Рис. 5. C-Leg – коленный шарнир от Ottobock.



Рис. 6. Протез Flex-Foot Assure от компании Össur.

В Исландии компания Össur предлагает протезные стопы Flex-Foot (рис. 6) для обычных пользователей и для спортсменов. Легкие износостойкие протезы из ПКМ производятся для людей с различными потребностями. Например, специально разработанный протез для людей, передвигающихся с небольшой скоростью – Flex-Foot Assure – включает в себя активную пятку в сочетании со ступней, которые работают одновременно. Flex-Foot Assure идеально подходит в качестве первого протеза или постоянного варианта для не очень активных людей, особенно для тех, у кого присутствуют болезни сосудов или диабет. Компания также изготавливает бионические протезы – кисти, коленные модули, стопы, системы колена и стопы [31].

Заключение

Цель врача – улучшить качество жизни его пациентов. Цель инженера – проектирование и создание различных типов протезов для улучшения качества жизни людей. Искусственные конечности нового поколения становятся не только более функциональными, но и реалистичными и эстетически приятными. Улучшенный дизайн, посадка и внешний вид протеза позволяют людям ходить более уверенной походкой. С помощью новых технологий человек может стать мобильнее и свободнее.

В ВИАМ разработаны различные марки препрегов и изготавливаемые из них угле- и стеклопластики, которые могут быть предложены для изготовления протезов: препреги углепластиков и стеклопластиков, а также подходящие связующие для получения конструкции методом инфузии, что позволит расширить возможности по изготовлению элементов протезов различной формы, повысить стойкость и ударную нагрузку и уменьшить стоимость изделий.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. РИА-Новости. Евгений Каблов: доля России на рынке композитов незначительна: [Электронный ресурс]. URL: <https://ria.ru/20190305/1551538941.html> (дата обращения 05.03.2019).
3. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*, 2018. №1. С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
4. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // *Авиационные материалы и технологии*, 2018. №1. С. 52–57. DOI 10.10577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
5. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаматов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №3. С. 20–26.
6. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №2. С. 35–39. DOI:10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
7. 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.
8. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*, 2015. №28(951). С. 48–51.
9. Walke K.M., Pandure P.S. Mechanical properties of materials used for prosthetic foot: a review // *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 6th National Conference RDME 2017. 17th–18th March. PP. 61–65.
10. Anissa Mota. Materials of prosthetic limbs. California State Polytechnic University, Pomona. 2017. PP. 1–6.
11. Scholz M.-S, Blanchfield J.P., Bloom L.D., Coburn B.H., et al. The use of composite materials in modern orthopedic medicine and prosthetic devices: A review // *Composites Science and Technology*. 2011. 71. PP. 1791–1803.
12. Klasson B.L. Carbon fiber and fibril lamination in prosthetics and orthotics: some basic theory and practical advice for the practitioner // *Prosthetics and Orthotics International*. 1995. 19. PP. 74–91.
13. Ramakrishna S. et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review // *Composite Science Technology*. 2001. 61(9). PP. 1189–224.
14. Moffat M. Braving new worlds: to conquer, to endure // *Journal of Physical Therapy Science*. 2004. 84(11). PP. 1056–86.
15. Nolan L. Carbon fibre prostheses and running in amputees: a review // *The Journal of Foot and Ankle Surgery*. 2008. 14(3). PP. 125–129.
16. Dyer B.T.J. et al. The design of lower-limb sports prostheses: fair inclusion in disability sport // *Disability Society*. 2010. 25(5). PP. 593–602.
17. Composite prosthetic foot and leg: пат. US 4547913 США. № 512,180; заявл. 11.07.83; опубл. 22.10.85.
18. McCarvill S. Essay: prosthetics for athletes // *The Lancet*. 2005. 366(1). PP. 10–11.
19. Romo H.D. Specialized prostheses for activities: an update // *Clinical Orthopaedic Related Research*. 1999. 361. PP. 63–70.
20. Medi: [Электронный ресурс]. Germany, URL: <https://www.medi.de/en/fachhandel/marketingmaterial/videos> (дата обращения: 15.03.2019)
21. Berry D.A. Composite material for orthotics and prosthetics // *Orthotics and Prosthetics*. 1987. 40(4). PP. 35–43.
22. Tryggvason H., Starker F., Lecompte Ch., Jonsdottir F. Modeling and simulation in the design process of a prosthetic foot // *Proceedings of the 58th SIMS*. September 25th–27th, Reykjavik, Iceland. PP. 398–404.
23. Jang T.S., Lee J.J., Lee D.H., Yoon Y.S. Systematic methodology for the design of a flexible keel for energy-storing prosthetic feet // *Medical & Biological Engineering & Computing*. 2001. 39(1). PP. 56–64.
24. Jeon J.-H., Lee S., Kang S.-P., Oh I.-K. Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF // *Sensors and Actuators B: Chemical Journal*. 2009. 143(1). PP. 357–364.
25. Yeh Cheng-Chia, Wen-Pin S. Effects of water content on the actuation performance of ionic polymer–metal composites // *Smart Materials and Structures*. 2010. 19(12). PP. 124–127.
26. Shahinpoor M. Ionic polymer–metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles – a review // *Smart Materials and Structures*. 1998. 7(6). P. 15.
27. Shan Yingfeng, Kam K.L. Frequency-weighted feedforward control for dynamic compensation in ionic polymer–metal composite actuators // *Smart Materials and Structures*. 2009. 18(12). PP. 125–141.
28. Li S.-L. A helical ionic polymer–metal composite actuator for radius control of biomedical active stents // *Smart Materials and Structures*. 2011. 20(3). PP. 35–43.
29. PowerFoot One: Active Ankle-foot Prosthesis from MIT Unveiled: [Электронный ресурс]. URL: https://www.medgadget.com/2007/07/powerfoot_one_active_anklefoot_orthosis_from_mit_unveiled.html (дата обращения: 22.04.2019).
30. Ottobock. Каталог протезов нижних конечностей: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ottobock.ru/prosthetics/lower-limb-prosthetics/solution-overview/> (дата обращения: 25.03.2019).
31. Flex-Foot Assure: [Электронный ресурс]. Germany, URL: <https://www.ossur.com/prosthetic-solutions/products/balance-solutions/flex-foot-assure> (дата обращения: 22.03.2019).

Морфология и свойства полых стеклянных микросфер.

Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности.

Morphology and properties of hollow glass microspheres.

Part 4. On the kinetics of the destruction of hollow glass microspheres under the action of hydrostatic pressure and methods for increasing their strength.

А.Н. ТРОФИМОВ, Л.В. ПЛЕШКОВ, А.В. БАЙКОВ

A.N. TROFIMOV, L.V. PLESHKOV, A.V. BAYKOV

АО «НПО Стеклопластик»

NPO Stokoplastic

marinanv61@mail.ru

Исследована кинетика разрушения полых стеклянных микросфер (ПСМ) различных размерных групп. Показано, что, удалив методом ситования из исходной партии определенную часть микросфер большого диаметра, можно существенно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, диаметр, размерная группа, плотность, прочность, нагружение, разрушение, удельная прочность, флотация, ситование (просеивание)

The kinetics of destruction of hollow glass microspheres (HGM) of various size groups is investigated. It is shown that removing a certain part of large-diameter microspheres from the initial batch by sieving can significantly increase the specific strength of the remaining HGM.

Keywords: hollow glass microspheres, diameter, size group, density, strength, loading, fracture, specific strength, flotation, sieving

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46

Введение

В ближайшем будущем основные усилия производителей полых стеклянных микросфер (ПСМ) по-прежнему будут сосредоточены на повышении их удельных прочностных характеристик и уменьшении вариабельности их геометрических параметров. С этой целью, помимо совершенствования основной технологии формования ПСМ, все шире начинают внедряться и некоторые другие технологические приемы. Как уже отмечалось в предыдущих статьях настоящего цикла [1, 2], один из наиболее эффективных способов повышения прочности исходных ПСМ аналогичен общепринятой стандартной методике определения прочности полых стеклянных микросфер. Этот метод предусматривает гидростатическое нагружение ПСМ до определенного давления, при котором происходит разрушение 10% микросфер (по весу) [3]. Очевидно, что в процессе нагружения в первую очередь будут разрушаться наиболее дефектные, наименее прочные микросферы, а средняя прочность оставшихся, неразрушенных микросфер будет выше, чем у исходной партии. После повторного гидростатического нагружения, при более высоком давлении, можно выделить микросферы с еще большей прочностью. К сожалению, вышеописанная технология отбора высокопрочных микросфер очень трудоемка, требует сложного технологического оборудования, и при этом теряется (разрушается) значительная часть микросфер. Поэтому стоимость высокопрочных микросфер, отобранных методом гидростатического нагружения, становится весьма высокой.

В настоящее время в АО «НПО Стеклопластик» разработан другой, более простой метод отбора микросфер с наиболее высокой удельной прочностью. Этот способ основан на разделении методом ситования исходных микросфер на несколько размерных групп. В работах [2, 4] было показано, что плотность и прочность промышленных полых стеклянных микросфер практически всех марок от всех ведущих мировых производителей увеличиваются по мере уменьшения их диаметра. Поскольку скорость (градиент) изменения прочности ПСМ по мере уменьшения их размера

гораздо выше скорости изменения их плотности, удельная прочность выделенных микросфер малого диаметра также выше, чем у исходных. Таким образом, удаляя из первоначальной выборки определенную часть микросфер большого диаметра, можно заметно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ, а, следовательно, и повысить механические характеристики синтактовых композитов на их основе [5]. В работе [4] были исследованы механические свойства синтактовых композитов, наполненных полыми стеклянными микросферами различного диаметра. Было показано, что прочность синтактового композита на основе микросфер размером 25–56 мкм примерно на 10% выше прочности материала, наполненного исходными ПСМ со средним диаметром около 50 мкм. К сожалению, в доступных информационных материалах нет сведений о степени изменения прочностных характеристик полых стеклянных микросфер по мере их разделения на узкие (не более 20 мкм) размерные диапазоны, которые охватывали бы весь размерный ряд исходных ПСМ (10–120 мкм). Кроме этого, остается неизученной кинетика разрушения полых стеклянных микросфер различных размерных групп при гидростатическом нагружении. В настоящей статье на примере промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2, рассортированных ситовым методом на несколько размерных диапазонов, определен средний уровень плотности и удельной прочности ПСМ для каждой размерной группы. На основе проведенных экспериментальных исследований с помощью регрессионного анализа получены аналитические зависимости, позволяющие определить плотность и прочность микросфер любых размерных групп, выделенных из исходной выборки ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2. Кроме этого, проведены исследования кинетики разрушения ПСМ для каждого размерного ряда.

Основная часть

Использование метода ситования позволяет получать ПСМ с очень узким (± 5 мкм) размерным диапазоном [1, 2]. С помощью ситового анализатора HOSOKAWA ALPIN e200 LS исходная

партия промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 была разделена на 5 размерных групп (менее 20 мкм, 20–40 мкм, 40–60 мкм, 60–80 мкм и 80–100 мкм). По стандартным методикам для каждого размерного диапазона были определены средние значения диаметра, плотности и прочности микросфер каждого размерного ряда. На рис. 1 приведено графическое изображение зависимости плотности $\gamma_{\text{ПСМ}}$ и прочности (P) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр. 2 от их диаметра (D).

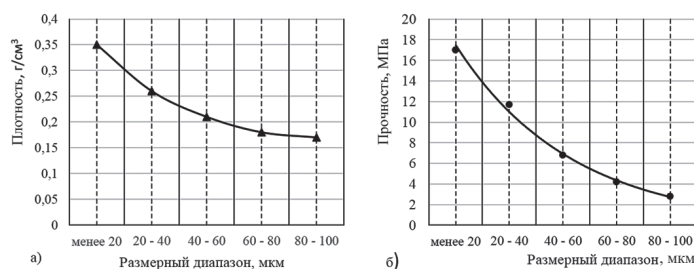


Рис. 1. Зависимости плотности (а) и прочности (б) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (D).

Зависимость плотности ПСМ от их диаметра (рис. 1а) носит степенной характер и хорошо описывается следующим безразмерным уравнением регрессии:

$$Y = 0,5 \cdot X^{-0,7}, \quad (1)$$

где X – независимая переменная (регрессор), характеризующая средний диаметр (D) микросфер в выбранном для анализа размерном диапазоне; Y – критериальная переменная, определяющая средний уровень плотности ПСМ данного размерного ряда.

Очевидно, что уравнение (1) в исходном виде неудобно для практического использования. Поэтому эта зависимость была преобразована в другое уравнение регрессии, которое позволяет количественно оценить среднее значение плотности ПСМ для каждого размерного ряда. Для этого было использовано уравнение, с помощью которого можно рассчитать плотность полых стеклянных микросфер по значению относительной толщины их стенки [2]:

$$\gamma_{\text{ПСМ}} = \gamma_{\text{ст}} \left(1 - \left(1 - \frac{2t}{D}\right)^3\right) \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ст}}$ – плотность стекла, t и D – толщина стенки и диаметр микросферы, соответственно.

Путем несложных преобразований, используя выражения (1) и (2), было получено следующее уравнение регрессии, с помощью которого можно определить численное значение плотности ПСМ по их диаметру:

$$\gamma_{\text{ПСМ}}^* = \gamma_{\text{ст}}^* \cdot K \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{D^*}} + \frac{1}{D^*}\right) \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{ПСМ}}^*$ – параметр, характеризующий численное значение плотности ПСМ данного размерного ряда в г/см³; $\gamma_{\text{ст}}^*$ – параметр, характеризующий численное значение плотности стекла в г/см³; K – безразмерный корреляционный коэффициент; D^* – параметр, характеризующий численное значение среднего диаметра выбранного размерного ряда в мкм.

Для каждой марки ПСМ и для каждого размерного диапазона необходим свой коэффициент K , величина которого определяется эмпирическим путем. В таблице 1 приведены значения этих коэффициентов, которые необходимы при расчетах плотности полых стеклянных микросфер различных размерных групп марки МС-ВП А9 2 гр. Определив по таблице 1 значение коэффициента K для выбранного размерного ряда и подставляя в формулу (3) безразмерное число, соответствующее величине среднего диаметра ПСМ в микронах, а также численное значение плотности стекла в г/см³, получим численное значение плотности ПСМ, также в г/см³.

Таблица 1. Значение коэффициента K для расчета плотности полых стеклянных микросфер различных размерных групп.

Размерный диапазон	Коэффициент K
Менее 35 мкм	0,46
35–65 мкм	0,52
Более 65 мкм	0,57

В качестве примера рассчитаем плотность ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 со средним диаметром 50 мкм ($D = 50$). Плотность стекла составляет 2,5 г/см³, а коэффициент K для этого диаметра микросфер составляет 0,52. Подставляя эти значения в формулу (2), получим число, соответствующее плотности данных микросфер – 0,209 г/см³. Таким образом, плотность ПСМ диаметром около 50 мкм составляет примерно 0,21 г/см³, что соответствует экспериментальным данным (рис. 1а).

Зависимость прочности ($P_{\text{ПСМ}}$) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (рис. 1б) можно описать уравнением регрессии в виде полинома второй степени:

$$P_{\text{ПСМ}} = 0,002 \cdot D^2 - 0,38 \cdot D^* + 20,5, \quad (4)$$

где D^* – параметр, характеризующий численное значение среднего диаметра микросфер выбранного размерного ряда в мкм.

Подставляя в уравнение (4) усредненное численное значение диаметра ПСМ для каждого анализируемого размерного ряда в микронах, можно определить среднее значение прочности микросфер для данного размерного диапазона в МПа (таблица 2).

Таблица 2. Среднее значение прочности и плотности микросфер для различных размерных диапазонов.

Средний диаметр ПСМ (размерный ряд)	Прочность, МПа	Плотность, г/см³
Исходные микросферы	6,4	0,24
10 мкм (менее 20 мкм)	16,9	0,35
30 мкм (20–40 мкм)	10,9	0,26
50 мкм (40–60 мкм)	6,5	0,21
70 мкм (60–80 мкм)	3,7	0,18
90 мкм (80–100 мкм)	2,3	0,17

Таким образом, используя полученные на основе экспериментальных данных уравнения регрессии, можно расчетным путем выбирать из исходной партии полых стеклянных микросфер (в данном случае ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2) ту размерную группу, потребительские свойства которой в наибольшей степени соответствуют предъявляемым требованиям. Очевидно, что для каждой марки ПСМ должны быть получены отдельные уравнения регрессии, которые могли бы быть рекомендованы потребителю для быстрой предварительной оценки плотности и прочности микросфер выделенного размерного ряда.

К сожалению, полученных уравнений недостаточно для того, чтобы определить еще один, имеющий большое практическое значение, показатель – весовое количество микросфер в той размерной группе, которую планируется отобрать из первоначально объема исходной партии. Для решения этой задачи необходимо провести исследования кинетики разрушения ПСМ для каждого размерного ряда, выделенного из исходной выборки.

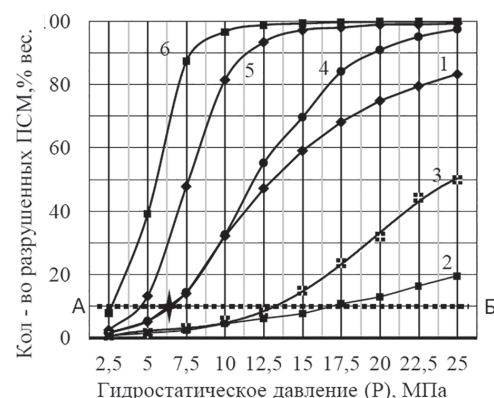


Рис. 2. Зависимость количества разрушенных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от величины действующего гидростатического давления: 1 – исходные ПСМ; 2 – менее 20 мкм; 3 – 20–40 мкм; 4 – 40–60 мкм; 5 – 60–80 мкм; 6 – 80–100 мкм; ✦ – значение, соответствующее прочности исходных полых стеклянных микросфер (6,4 МПа).

Методика исследования кинетики разрушения полых стеклянных микросфер заключается в следующем. Выбранные в качестве объекта исследования ПСМ (в нашем случае это марка МС-ВП А9 гр. 2) методом ситования были разделены на пять размерных групп. Микросферы каждой размерной группы, а также исходные (не сепарированные), поэтапно (с интервалом 2,5 МПа) нагружались гидростатическим давлением (P) до 25 МПа. После каждого этапа нагружения фрагменты (осколки) разрушенных микросфер методом флотации

отделялись от неразрушенных и определялся их вес. Это позволило определить относительное весовое количество разрушившихся микросфер (в процентах) по отношению к весу исходной выборки ПСМ. Результаты проведенного эксперимента приведены на рис. 2. Горизонтальная линия АВ определяет 10% уровень разрушения ПСМ для каждого размерного ряда, т.е. соответствует значению прочности микросфер, определенной по стандартной методике.

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, при давлении, соответствующем прочности исходных микросфер (10% разрушения при 6,4 МПа), разрушится примерно 70% микросфер из размерной группы 80÷100 мкм и около 33% микросфер размером 60÷80 мкм. Для ПСМ малого диаметра (20÷40 мкм и менее 20 мкм) при давлении 6,5 МПа разрушается не более 2,5% микросфер.

Используя вышеприведенные результаты исследований по определению прочности и плотности ПСМ различных размерных групп (таблица 2) можно провести сравнительную оценку их удельной прочности (рис. 3).

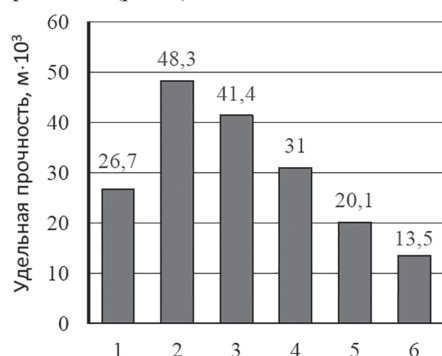


Рис. 3. Удельная прочность микросфер различных размерных групп, выделенных из полых стеклянных микросфер марки МС-ВРП А9 гр.2: 1 – исходные ПСМ; 2 – менее 20 мкм; 3 – 20÷40 мкм; 4 – 40÷60 мкм; 5 – 60÷80 мкм; 6 – 80÷100 мкм.

Таким образом, выделяя из исходной партии ПСМ микросферы малого диаметра, можно существенно повысить не только абсолютные значения их прочностных характеристик, но также и их удельную прочность. Так, например, удельная прочность полых стеклянных микросфер размером менее 20 мкм почти в два раза выше, чем у исходных ПСМ марки МС-ВРП А9 гр.2 (рис. 3). Кроме этого, по сравнению с исходными микросферами, вариативность (разброс) прочностных и геометрических характеристик ПСМ более узкого размерного диапазона значительно меньше, что позволяет более точно прогнозировать свойства композитных материалов на их основе.

Известно, что предельная степень наполнения (плотность упаковки) многокомпонентных материалов мелкодисперсными наполнителями определяется их гранулометрическим составом [7]. При расчете структуры композитов с максимально возможным наполнением микрочастицами одного размера и сферической формы обычно рассматривают три возможных варианта упаковки: статистическая (максимальный коэффициент заполнения объема – 0,637), кубическая (коэффициент – 0,524) и ромбоэдрическая (коэффициент – 0,741) [7–11]. Естественно, что при изготовлении синтактовых композитов реализовать строгое кубическое или ромбоэдрическое расположение микросфер невозможно. Поэтому на практике рассматривается только вариант статистической упаковки. При использовании полидисперсных наполнителей с заранее рассчитанным фракционным составом теоретически рассчитанная плотность статистической упаковки композитного материала может составить 0,868 [7]. Естественно, что в реальных условиях добиться столь высокого содержания ПСМ в композите невозможно, поскольку основная масса фракционированных микросфер неизбежно будет располагаться в материале случайным образом. Как показывает практика, максимально достигнутый уровень наполнения синтактовых композитов исходными ПСМ не превышает 70% объемных. Очевидно, что сужение размерного ряда полых стеклянных микросфер накладывает определённые ограничения на степень наполнения композита. Рассмотрению этого вопроса будет посвящена следующая статья настоящего цикла.

Заключение

Разделив методом ситования исходные полые стеклянные микросферы на несколько размерных групп и удалив определенную часть микросфер большого диаметра, можно существенно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ меньшего размера. При этом вариативность прочностных и геометрических характеристик у выделенной группы высокопрочных микросфер существенно меньше, что способствует дополнительному повышению их эффективной прочности. Необходимо отметить ещё одно существенное преимущество предложенного способа «селекции» ПСМ. После отбора микросфер с необходимой прочностью оставшиеся ПСМ остаются целыми и могут быть использованы по другому назначению.

Литература

1. Плешков Л.В., Трофимов А.Н., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер (часть 2). Пластические массы, 2021, №1–2, с. 33–37.
2. Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер (часть 3). Пластические массы, 2021, №3–4, с. 12–16.
3. ГОСТ Р 57963-2017. Национальный стандарт российской федерации. Микросферы стеклянные полые. Метод определения прочности при сжатии.
4. Z. Chen, Z. Huang, Y. Qin, M. Shi, Q. Mei, M. Zhang. Effect of glass microballoons size on compress strength of syntactic foams. Advanced Materials Research Vol. 321 2011, p. 7–10.
5. Kishore, Ravi Shankar, S. Shankaran. J Mater Sci. 2006, 41, p. 7459–7465.
6. Рассоха А.Н., Черкашина А.Н. Структурно-топологические параметры дисперсно-наполненных фураново-эпоксидных композитов. Интегрированные технологии промышленности, 2007, №4, с. 69–74.
7. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов / Под ред. В.И. Соломатова. Липецк, НПО ОРИУС, 1994, 151 с.
8. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова. М.: Стройиздат, 1988, 312 с.
9. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987, 286 с.
10. Кузьмин В.И., Оболдуев А.Т. К вопросу оптимизации начального состава полимербетона. Известия вузов. Строительство, 1994, №5, 6, с. 40–44.

Условия отверждения ненасыщенных полиэфиров из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата Hardening condition of unsaturated polyether from alcoholysis products of secondary polyethylene terephthalate

А.Б. ЖУРАЕВ, Ф.А. МАГРУПОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ

A.B. JURAEV, F.A. MAGRUPOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV

Ташкентский химико-технологический институт

Tashkent chemical-technological institute

asror_tcti@mail.ru

Изучены технологические свойства отверждения синтезированных на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата ненасыщенных полиэфиров, используемых в производстве стеклопластиковых труб. Показано, что синтезированные на основе продуктов алкоголиза ненасыщенные полиэферы полностью могут заменить импортируемые смолы марок 196 и 196А в производстве стеклопластиковых труб.

Ключевые слова: продукт алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, ненасыщенные полиэферы марок ПН-МА-03, ПН-МА-03А, 196 и 196А, технологические и физико-механические свойства

The technological parameters of the curing of unsaturated polyesters synthesized on the basis of alcoholysis products of secondary polyethylene terephthalate and used in the production of fiberglass pipes have been studied. It is shown that unsaturated polyesters synthesized on the basis of alcoholysis products can completely substitute imported resins of 196 and 196A grades in the production of fiberglass pipes.

Keywords: alcoholysis product of secondary polyethylene terephthalate, unsaturated polyethers grades PN-MA-03, PN-MA-03A, 196 and 196A, technological and physical-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-47-49

Накопление полимерных отходов – одна из самых актуальных проблем охраны окружающей среды. Их нельзя сжигать, нельзя закапывать, потому что продукты горения полимерных отходов еще больше загрязняют атмосферу, выделяя в нее большое количество сажи и высокотоксичных продуктов горения, а из-за высокой устойчивости к воздействию грибка, воды и различных сред они долго хранятся, не разлагаясь.

С другой стороны, полимерные отходы являются одним из доступных и дешевых сырьевых ресурсов для производства полимерно-композиционных материалов.

Одним из крупнотоннажных видов отходов являются отходы, содержащие полиэтилентерефталат.

За последнее десятилетие производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) в мире возросло с 37,5 млн тонн до 70,0 млн тонн. Из них 21,5 млн тонн используется в производстве полимерной тары – бутылок. В Республику Узбекистан ежегодно завозятся сотни тысяч тонн различных полимеров, в частности, 40–45 тыс. тонн ПЭТ. Из них около 90% перерабатывается на ПЭТ-формы, из которых в дальнейшем формируются бутылки. После использования в качестве упаковки бутылки становятся бытовыми полимерными отходами. На сегодня очень актуальным является вопрос утилизации подобных отходов.

В Узбекистане за последние годы организован ряд предприятий по производству стеклопластиков, сантехнических изделий, труб на основе ненасыщенных полиэфиров (НПЭФ). Это привело к появлению спроса на этот тип полимерных материалов.

Многочисленные исследования показали возможность получения из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) ненасыщенных полиэфиров [1–3].

Нами в работе [4] на основе продуктов алкоголиза получены НПЭФ, пригодные для получения стеклопластиковых труб.

Данная статья посвящена синтезу и исследованию технологических параметров отверждения новых марок НПЭФ, пригодных для производства стеклопластиковых труб.

В качестве основного спиртового компонента использовали продукты алкоголиза ВПЭТ, полученного при соотношении ВПЭТ:

диэтиленгликоль (ДЭГ) = 1:2 моль эл.звена/моль в течение шести часов по методике [5], а сам НПЭФ синтезировали по методике, приведенной в работе [4].

Пригодность НПЭФ к переработке оценивали по следующим технологическим параметрам, принятым в производстве труб: внешний вид – визуально, условную вязкость – на приборе Брукфильда при 23°C, время желатинизации – по ГОСТ 22181-91, максимальную температуру экзотермии при отверждении и продолжительность саморазогрева определяли по ГОСТ 21970-70. Массовую долю нелетучих веществ – по ГОСТ 17537-72. В качестве сравнительного аналога были выбраны полиэфирные смолы марок 196 и 196А (производство КНР).

Ненасыщенные полиэферы марок 196 и 196А по НТД должны соответствовать физико-химическим и технологическим показателям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Технологические свойства НПЭФ марок 196 и 196А.

№	Наименование показателей	Марка 196	Марка 196А
1	Плотность, кг/м ³	1145	1120
2	Вязкость (по Брукфильду, 23°C), МПа·с	500–1000	250–500
3	Кислотное число, мгКОН/г	17–25	17–23
4	Содержание сухого остатка, %	68–75	63–68
5	Время желатинизации, мин	6–18	9–18
6	Максимальная температура разогрева, °C	≥ 120	≥ 130
7	Продолжительность саморазогрева, мин	15–25	20–30
8	Прочность при изгибе, МПа	≥ 100	≥ 100

На предприятиях Узбекистана, в частности СП ООО «MEGA МЕВІКО», смола марки 196А используется для защитного слоя, а смола марки 196 – для внутреннего слоя трубы.

Первоначально с целью определения структуры ненасыщенных полиэфиров марок 196 и 196А исследовали их ИК-спектры. Для этого полиэферы отмывали от стирола и следов мономеров, а затем снимали их ИК-спектры (рис. 1а и 1б).

Таблица 2. Сравнительная таблица физико-химических и механических характеристик синтезированных НПЭФ и НПЭФ марок 196 и 196А.

№	Показатели	НПЭФ марки 196, Liner	НПЭФ марки ПН-МА-03А	НПЭФ марки 196А, Body	НПЭФ марки ПН-МА-03
1	Плотность, кг/м ³	1114	1122	1100	1118
2	Вязкость (по Брукфильду, 23°C), МПа·с	898	850	420	448
3	Время желатинизации, мин	13	13,5	14	13
4	Максимальная температура разогрева, °C	128	121	136	138
5	Продолжительность саморазогрева, мин	22	24,5	23,5	26,5
6	Содержание сухого остатка, %	70,2	71,5	66,0	67,0
7	Ударная вязкость, кДж/м ²	4,95	5,02	4,5	4,5
8	Прочность при статическом изгибе, МПа	99,5	103,2	98,0	102

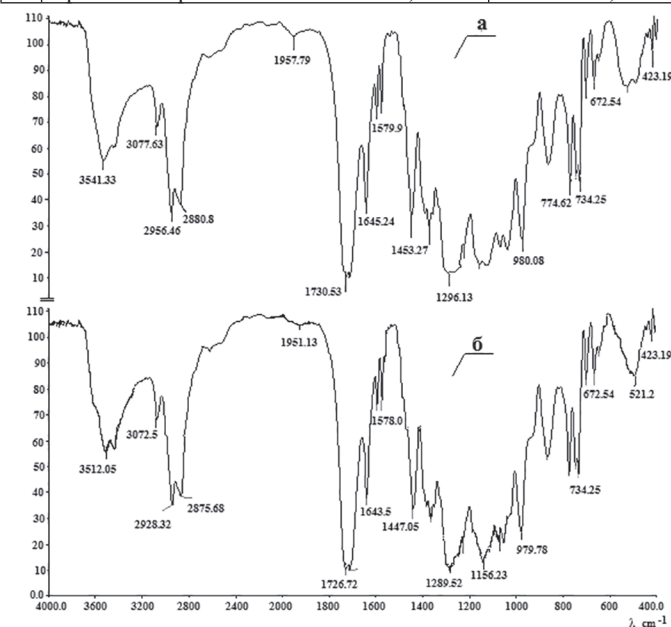


Рис. 1. ИК-спектры ненасыщенных полиэфирных смол марок 196А (а) и 196 (б).

На ИК-спектрах НПЭФ марок 196А (а) и 196 (б) имеются похожие полосы пропускания ароматического кольца при 3077, 1600, 1580 см⁻¹, причем полоса пропускания при 1074 см⁻¹ указывает на тип замещения 1,4 в ароматическом кольце. Это означает, что в составе НПЭФ имеются остатки фталевого ангидрида. Кроме этого, на спектрах имеются полосы пропускания при 1730, 1726, 1156 см⁻¹, характерные для сложноэфирных групп –CO–O–, и при 1645, 1643 см⁻¹ – для –C=C– связей. При этом НПЭФ содержат смесь цис- и транс- C=C связей. Полосы пропускания при 2956, 2928, 1453, 1447 см⁻¹ указывают на наличие в составе НПЭФ метиловых групп; полоса пропускания при 2880, 2875 см⁻¹ свидетельствует о наличии в составе НПЭФ метиленовых групп.

Полосы пропускания при 1453, 746 см⁻¹ характерны для метиленовых групп, причем число метиленовых групп в алифатической цепочке меньше четырех [6, 7].

Наличие всех перечисленных полос пропускания в ИК-спектрах обеих марок НПЭФ (незначительные отличия только в интенсивностях некоторых полос пропускания) свидетельствует об идентичности структуры обеих марок НПЭФ. По всей вероятности, обе марки (196 и 196А) отличаются только содержанием активного растворителя стирола (соответственно, сухим остатком).

Следовательно, можно предположить, что используемые ненасыщенные полиэфирные смолы 196 и 196А производства КНР имеют одинаковую структуру и синтезированы из малеинового и фталевого ангидридов, этилен- и пропиленгликолей.

После многочисленных исследований нами подобрана следующая рецептура синтеза (в молях) НПЭФ. Продукт алкополиза ВПЭТ (ВПЭТ:ДЭГ = 1:2) – 1,0; ДЭГ – 2,5; пропиленгликоль (ПГ) – 3,0; фталевый ангидрид – 1,7; малеиновый ангидрид – 4,5.

После окончания синтеза НПЭФ по вышеприведенной рецептуре по методике работы [4] реакционную массу охлаждали до 90–80°C, с добавлением 30% стирола получали аналог смолы марки 196, 34% стирола – аналог смолы 196А. Аналог смолы марки 196 (Liner) обозначали как марку ПН-МА-03А, а аналог марки 196А (Body) как марку ПН-МА-03. Сравнение физико-химических свойств и механических характеристик синтезированных НПЭФ и

их аналогов, определенных в лабораторных условиях, приведено в таблице 2. При этом в качестве отвердителей использовали систему перекиси метилэтилкетона (ПМЭК):нафтената кобальта (НК) в соотношении 1:0,5 мас.ч. от массы НПЭФ.

Из данных таблицы 2 видно, что синтезированные нами НПЭФ по таким показателям как продолжительность саморазогрева, максимальная температура экзотермии, ударная вязкость и прочность при изгибе соответствуют и отвечают нормам для смол марок 196 и 196А. Это дало нам возможность на установке СП АО «UZKABEL» получить опытные партии НПЭФ, которые в дальнейшем и явились объектами исследований. Некоторые свойства полученных опытных партий НПЭФ приведены в таблице 3.

Известно, что процесс отверждения ненасыщенных полиэфиров сопровождается интенсивным тепловыделением, скорость и время которого определяют условия переработки этих олигомеров.

На скорость и время отверждения большое влияние оказывает концентрация ускорителя. Поэтому в исследованиях количество ускорителя варьировали от 0,3 до 0,5 мас.ч.

Таблица 3. Физико-химические свойства опытных партий НПЭФ.

Показатели	ПН-МА-03А	ПН-МА-03
Плотность, кг/м ³	1126	1120
Вязкость (по Брукфильду, 23°C), МПа·с	920	465
Содержание сухого остатка, %	69,5	65,5

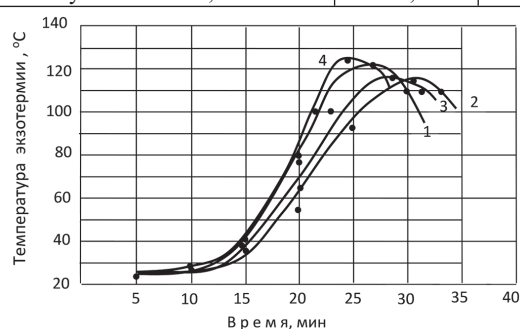


Рис. 2. Экзотермические кривые отверждения полиэфиров с содержанием ускорителя нафтената кобальта – 0,3 масс.ч. 1 – ПН-МА-03; 2 – ПН-МА-03А; 3 – 196А; 4 – 196.

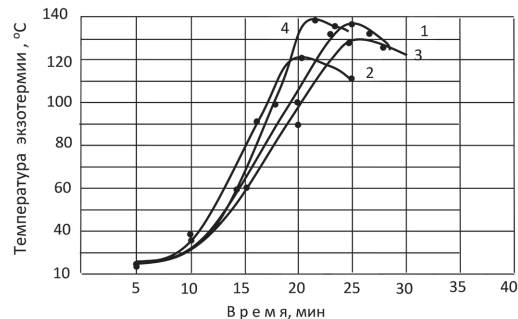


Рис. 3. Экзотермические кривые отверждения полиэфиров с содержанием ускорителя нафтената кобальта – 0,5 масс.ч. 1 – ПН-МА-03; 2 – ПН-МА-03А; 3 – 196А; 4 – 196.

Из данных рис. 2 и 3 видно, что с повышением количества ускорителя от 0,3 до 0,5 масс.ч у НПЭФ марки ПН-МА-03 (кр. 1) наблюдаются: уменьшение времени гелеобразования от 13,5 до 12 мин и продолжительности саморазогрева от 27,5 до 25 мин, а также повышение температуры экзотермии от 121 до 135°C. В случае НПЭФ марки ПН-МА-03А также наблюдаются уменьшение времени гелеобразования от 16 до 14,5 мин и продолжительности саморазогрева

Таблица 4. Физико-механические свойства отвержденных НПЭФ смол.

№	Наименование показателей	Ненасыщенный полиэфир							
		ПН-МА-03		Смола 196А		ПН-МА-03А		Смола 196	
		Концентрация ускорителя, масс.ч.							
		0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
1	Ударная вязкость, кДж/см ²	4,3	5,0	4,0	4,6	4,2	4,7	4,3	5,1
2	Прочность при статическом изгибе, МПа	95,2	106,6	94,2	100,5	97,2	104,5	97,9	101,5
3	Теплостойкость по Вика, °С	172	178	161	165	168	170	150	153
4	Выход гель-фракции, %	93,5	94,5	92,5	93,2	94	94,8	89,5	92,2

от 29 до 23 мин, повышение температуры экзотермии от 117 до 121 °С (кр. 2). Сопоставление вышеприведенных данных показывает, что повышение количества нафтената кобальта, хотя и приводит в обеих марках анализируемых НПЭФ к повышению скоростей их отверждения, это влияние разное. Анализ показывает, что повышение количества ускорителя в большей степени ускоряет процесс отверждения НПЭФ марки ПН-МА-03А, чем НПЭФ марки ПН-МА-03.

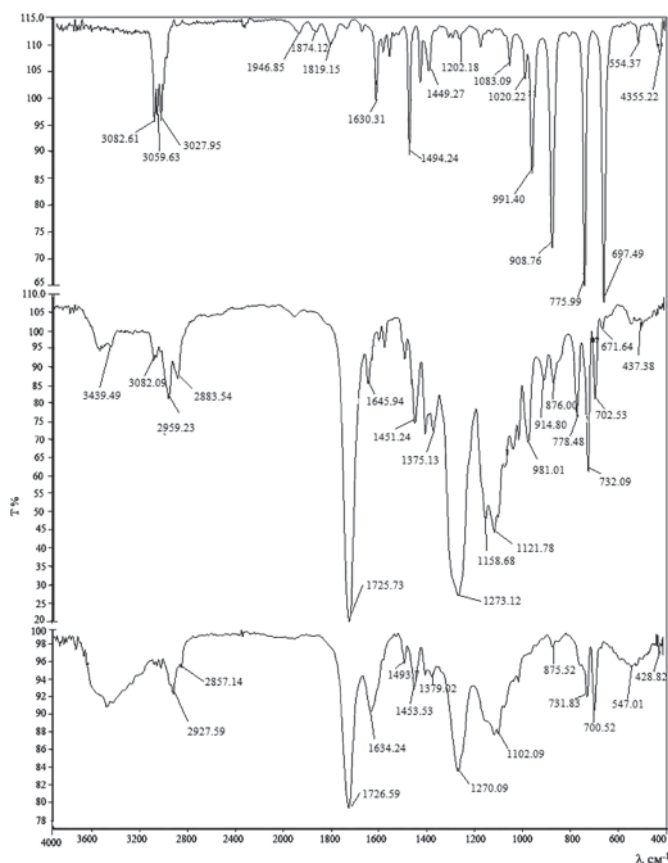


Рис. 4. ИК-спектры стирола (1), 65,5%-ного раствора НПЭФ марки ПН-МА-03 в стироле (2) и отвержденного НПЭФ марки ПН-МА-03 (3).

Необходимо отметить, что аналогичная зависимость скоростей отверждения в зависимости от количества нафтената кобальта наблюдается и в промышленно используемых НПЭФ марок 196А и 196 (рис. 2, 3 кр. 3, 4). Это вполне закономерно, так как НПЭФ марок ПН-МА-03 и 196А содержат в своем составе больше активного растворителя – стирола, в результате сополимеризации которого с ненасыщенными полиэфирами и происходит ускорение процессов их отверждения.

ИК-спектроскопические исследования структуры и процесса отверждения НПЭФ марки ПН-МА-03 показали, что НПЭФ, полученные из продуктов алкоголиза ВПЭТФ, также подчиняются общим закономерностям процессов отверждения НПЭФ.

На ИК-спектрах стирола (рис. 4, кр. 1) имеются полосы пропускания ароматического кольца при 3059, 1600, 1575, 908, 775, 697 см⁻¹, винильных групп при 3027, 1819, 1630, 1413 см⁻¹. Монозамещенное ароматическое кольцо дает пики пропускания при 775, 697 см⁻¹ [6, 7].

НПЭФ марки ПН-МА-03 проявляет полосы пропускания (рис. 4, кр. 2) при 3082, 1600, 1578, 914, 876 см⁻¹ (1,4-замещенное ароматическое кольцо), 1725, 1158, 1121 см⁻¹ (сложноэфирная группа), 1645, 980, 732 см⁻¹ (цис-, транс- аллильные группы), 2959, 2883, 1451, 778 см⁻¹ (метиленовые группы), стирола при 3082, 1494,

671 см⁻¹ (ароматическое кольцо), 1940 см⁻¹ (обертон). Полосы пропускания винильной группы при 3027, 1630, 991 см⁻¹ перекрываются полосами пропускания ароматического кольца и проявляются при 1645, 919 см⁻¹.

После отверждения на ИК-спектрах сшитого полимера (рис. 4, спектр 3) исчезают полосы пропускания винильных групп (обертон –CH=CH₂) при 1819, 1663 см⁻¹, транс-аллильных групп при 1645, 980 см⁻¹, происходит резкое снижение полос пропускания при 732–731 см⁻¹, относящиеся к цис-аллильным связям.

Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что отверждение ненасыщенного полиэфира сначала протекает за счет полимеризации винильных (у стирола) и транс-аллильных групп (у НПЭФ), а затем, после израсходования транс-аллильных групп, за счет полимеризации цис-аллильных групп [8, 9].

При этом также происходит и гомополимеризация стирола с образованием олигомеров, которые участвуют в сшивке НПЭФ [9, 10].

Таким образом, проведены сравнительные исследования условий отверждения синтезированных ненасыщенных полиэфирных смол марок ПН-МА-03, ПН-МА-03А с промышленными аналогами марок 196 и 196А. Показано влияние количества ускорителя на технологические параметры отверждения этих смол. При этом изучены физико-механические свойства синтезированных полиэфиров марок ПН-МА-03 и ПН-МА-03А и выявлено, что синтезированные полиэфиры вполне отвечают требованиям, предъявляемым к смолам, используемым в производстве стеклопластиковых труб.

Литература

1. Sunain Katoch. Kinetics study of Unsaturated Polyester synthesized from waste PET // Asian Journal of advanced basis sciences. 2013. №1. – Р. 87–92.
2. Жураев А.Б., Низамов Т.А., Адилев Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Изучение технологических параметров отверждения ненасыщенных полиэфиров на основе вторичного полиэтилентерефталата // Труды Международной конференции по химической технологии ХТ1-07, посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н.М. Жаворонкова Москва, 2007, том 5, – С. 161–164.
3. Жураев А.Б., Адилев Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Влияние условий получения продуктов алкоголиза ПЭТФ на структурирование НПЭФ на их основе // Тр. междунаучно-методической конференции «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов». Шымкент, 2006, – С. 115–117.
4. Жураев А.Б. Синтез ненасыщенных полиэфиров, предназначенных для стеклопластиковых труб // Композиционные материалы, 2016, – №4. – С. 28–32.
5. A.B. Juraev, R.I. Adilov, T.A. Nizomov, M.G. Alimuxamedov, F.A. Magrupov, Synthesis and Research of unsaturated Polyethers on the Basis of Secondary Polyethylene Terephthalate // Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014, – №4. – Р. 41–44.
6. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Перевод с английского. Под. ред. А.А. Мальцева, М.: – МИР. 1965. – 210 с.
8. Ульрих Пот. Полиэфиры и алкидные смолы / Перевод с немецкого. – М.: Пейнт-медиа, 2009. – 232 с.
9. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 232 с..
10. Лебедев И.К., Наумец В.Н. Коррозионно-стойкие трубы и емкости из стеклопластиков: материалы, свойства, технологии. – М.: Энас, 2015. – 448 с.

Преимущества применения цеолитных катализаторов на установках производства кумола

Benefits of zeolite catalysts implementation at a cumene production plants

Д.Х. САФИН¹, Р.Т. ЗАРИПОВ¹, М.Г. ХАЙРУЛЛИН¹, В.А. СМОЛКО¹, В.И. ГАЙНУЛЛИН²

D.KH. SAFIN¹, R.T. ZARIPOV¹, M.G. KHAYRULLIN¹, V.A. SMOLKO¹, V.I. GAYNULLIN²

¹ Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»), Республика Татарстан, г. Казань

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ), Республика Татарстан, г. Казань

¹ Organichesky Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC), Republic of Tatarstan, Kazan

² Kazan Federal University (KFU), Republic of Tatarstan, Kazan

safin_damir@kos.ru

Описаны основные этапы реконструкции установки производства кумола ПАО «Казаньоргсинтез» в рамках реализации технологии с использованием цеолитных катализаторов. Описано изменение технико-экономических показателей производства. Проведено краткое описание существующих технологий производства кумола.

Ключевые слова: поликарбонаты, изопропилбензол, кумол, цеолитный катализатор, алюмохлоридный катализатор

The main stages of revamping of the cumene production plant of Kazanorgsintez PJSC for the implementation of technology based on zeolite catalysts are described. The changes in the main technical and economic indicators of production process are described. Also, a brief description of existing cumene production technologies is presented.

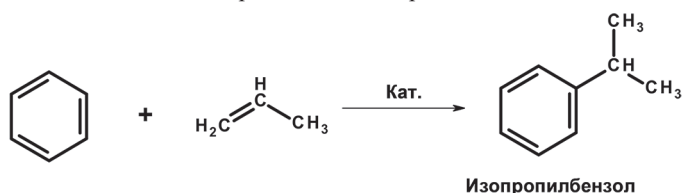
Keywords: polycarbonates, isopropylbenzene, cumene, zeolite catalyst, aluminum chloride catalyst

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-50-51

В настоящее время ПАО «Казаньоргсинтез» остается единственным производителем поликарбонатов (ПК) на территории Российской Федерации. Реализованная на предприятии «бесфосгенная» технология является экологически полностью безопасной. Комплекс производства ПК включает в себя полный цикл выработки сырьевой базы, включая производства кумола (изопропилбензола), фенола и ацетона, бисфенола-А и дифенилкарбоната. На предприятии непрерывно продолжается работа по расшивке «узких» технологических мест и решению экологических проблем. В рамках данной работы представлен анализ состояния действующей технологии производства кумола и основные направления улучшения экологической ситуации на данной установке.

Действующая на ПАО «Казаньоргсинтез» установка для производства кумола основана на использовании в процессе алюмохлоридного гомогенного катализатора. Технология характеризуется выработкой значительного количества побочной продукции, относительно высокими энергозатратами, коррозионной агрессивностью реакционной среды и образованием большого количества сточных вод на стадии отмывки катализатора.

В основе технологии производства кумола лежит процесс алкилирования бензола пропиленом, осуществляемый в присутствии кислотного катализатора на основе хлорида алюминия:



В виде побочной продукции в процессе образуются этилбензольная (ЭБ) и бутилбензольная (ББ) фракции, а также полиалкилбензольная (ПАБ) смола, которые находят самостоятельное применение в различных областях производства и переработки.

В последние годы на установке для производства кумола реализован широкий перечень проектов по модернизации и мероприятий по совершенствованию технологии с целью повышения эф-

фективности производства. Можно выделить следующие наиболее важные внедренные мероприятия:

- разработка технологии непрерывного приготовления катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия (AlCl₃) и строительство нового узла его приготовления и подачи в реакторы-алкилаторы;
- разработка технологии и строительство блока очистки пропиленов от кислородосодержащих примесей;
- для исключения образования гидроокиси алюминия при разложении катализаторного комплекса разработана технология и внедрена схема получения водного раствора гидрохлористого алюминия, используемого в качестве коагулянта для процессов водоподготовки;
- выполнена модернизация узла выделения кумола с заменой внутренних устройств колонн ректификации ЭБ и ББ фракций. Предложены новые направления эффективного использования этих фракций;
- усовершенствован технологический процесс алкилирования, позволивший сократить выход побочных продуктов и снизить расходные нормы сырья;
- выполнено проектирование и замена оборудования КИПиА на систему управления технологического процесса на базе микропроцессорной техники. Произведена замена основной части динамического и теплообменного оборудования.

Основным достижением реализации указанных проектов стало увеличение максимальной производительности установки с проектных 84 тыс. тонн в год до 110 тыс. тонн в год, а также повышение экономической эффективности производства за счет реализации мероприятий целевого использования всех побочных продуктов, в том числе отработанного катализатора.

Однако, несмотря на непрерывное технологическое совершенствование процесса с целью повышения его экономической эффективности, продолжение использования гомогенного катализатора на основе хлорида алюминия не позволило принципиально устранить такие недостатки данного процесса, как коррозионная агрессивность реакционной среды, повышенные удельные энергозатраты на производство, необходимость очистки и утилизации загрязненных сточных вод.

Таблица 1. Требования к качеству производимого кумола.

№	Наименование показателя	Норма	
		Высший сорт ОКП 24 1441 0110	1-й сорт ОКП 24 1441 0130
1.	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	
2.	Плотность при 20°C, г/см ³	0,861–0,862	0,861–0,863
3.	Массовая доля изопропилбензола, %, не менее	99,9	99,7
4.	Массовая доля органических примесей, %, не более:		
	- неорганических соединений	0,003	не норм.
	- этилбензола	0,05	0,15
	- н-пропилбензола	0,05	0,2
	- бутилбензолов и высших углеводородов	0,02	0,10
5.	Массовая доля непредельных соединений в грамм Вг ₂ на 100 г продукта, не более	0,015	0,02
6.	Массовая доля фенола, %, не более	0,001	0,0015
7.	Массовая доля серы, %, не более	0,0002	0,001
8.	Массовая доля хлора, %, не более	0,0004	0,001

Следует отметить, что в мире успешно применяются альтернативные технологии производства алкилбензолов (этилбензола и кумола) с использованием стационарных катализаторов на основе различных цеолитов. Мировыми лидерами в разработке технологии процесса алкилирования бензола являются компании UOP/Lummus, Badger [1]. Из российских компаний разработчиком такой технологии является Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), который специализируется на процессе получения этилбензола. Технология данного института внедрена на ООО «Газпром нефтехим Салават» (ПАО «Газпром») [2]. При этом компании UOP/Lummus и Badger владеют технологией применения цеолитных катализаторов для получения как этилбензола, так и кумола. На промышленных площадках России реконструкция производств кумола с заменой катализатора осуществляется в основном с привлечением технологии компании Badger. В настоящее время данная технология реализована на ПАО «Уфаоргсинтез» (ПАО «Роснефть») и АО «Омский каучук» (ГК «Титан») [3].

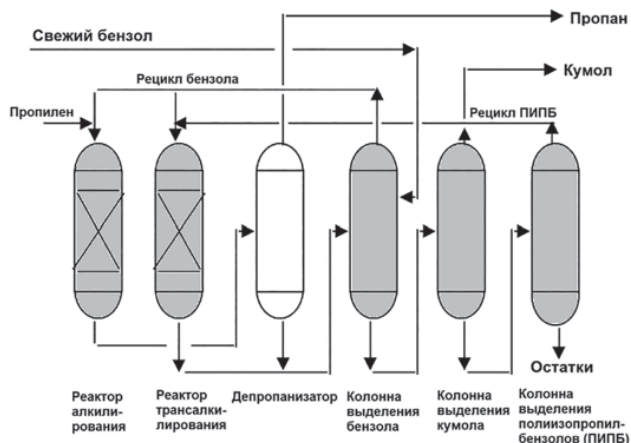


Рис. 1. Принципиальная схема модернизации производства кумола по технологии Badger [1].

ПАО «Казаньоргсинтез» также приступило к модернизации производства кумола с внедрением технологии компании Badger. К основным особенностям данной технологии относится проведение процесса алкилирования бензола в жидкой фазе и использование стационарного высокоселективного цеолитного катализатора разработки компании. Основы технологии раскрыты в технической литературе и доступных печатных материалах [1]. Проект не предусматривает строительства нового производства, а требует только монтажа некоторых новых и модернизацию действующих узлов. Важным преимуществом нового катализатора является возможность использования технологического оборудования узла алкилирования из обычной, а не коррозионностойкой стали, что существенно сокращает капитальные затраты реализации проекта.

Новую технологию планируется внедрить на ПАО «Казаньоргсинтез» в два этапа, предусматривающие работы по строительству нового реакторного блока алкилирования и трансалкилирования, а также модернизацию узла ректификации продуктов с заменой колонного оборудования. На рис. 1 схематически представлен объем работ по модернизации в процессе внедрения технологии Badger на действующей установке производства кумола (затемнением выделены модернизируемые узлы).

Применение технологии Badger позволит обеспечить высокую конверсию пропилена при меньшем избытке бензола и получить конечный продукт – кумол, по чистоте соответствующий требованиям высшего сорта.

В таблице 1 приведены требования качества ТУ 38.402-62-140-92, которым должен соответствовать получаемый по действующей технологии кумол [4].

Таблица 2. Ожидаемые относительные изменения технико-экономических показателей производства при внедрении технологии Badger.

№	Показатель, на 1 т кумола	Изменение
<i>Сырье</i>		
1.	Расходная норма по бензолу, т	Уменьшение на 2%
2.	Расходная норма по пропилену, т	Уменьшение на 5%
3.	<i>Энергоресурсы</i>	
4.	Пар, Гкал	Уменьшение на 70%
5.	Электроэнергия, кВт·ч	Уменьшение на 5%
6.	Вода оборотная, м ³	Уменьшение на 75%
<i>Прочее</i>		
7.	Сточные воды, м ³	Уменьшение на 99%
8.	Побочная продукция, кг	Уменьшение на 85%

Внедрение новой технологии позволит не только повысить качество получаемой продукции, но и снизить расходные нормы сырья и материалов, а также практически исключить образование сточных вод, загрязненных отработанным катализатором [5]. В таблице 2 приведено ожидаемое относительное уменьшение технико-экономических показателей процесса в сравнении с эксплуатируемой на ПАО «Казаньоргсинтез» технологией с использованием гомогенного алюмохлоридного катализатора. Одним из основных преимуществ нового процесса является исключение образования сточных вод на производстве, что существенно улучшит экологическую обстановку на площадке производства кумола, что является важным этапом в создании полного цикла экологически безопасного производства поликарбонатов.

Литература

- Degnan T.F.J. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes / T.F.J. Degnan, C.S. Morris, C.R. Venkat // Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 283–294.
- Герзелиев, И.М. Алкилирование бензола этиленом, трансалкилирование бензола диэтилбензолами и диспропорционирование этилбензола на цеолитных катализаторах, перспективных для промышленных процессов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М., 2012. – 120 с.
- Уфаоргсинтез завершил модернизацию установки по производству изопропилбензола: [электронный ресурс]. URL: <https://rupec.ru/news/37923/>. (Дата обращения: 30.04.2021 г.)
- ГОСТ 20491-75 Изопропилбензол технический. Технические условия М., 1975. (URL: https://allgosts.ru/71/080/gost_20491-75, дата обращения: 30.04.2021 г.)
- Интернет-ресурс (URL: <https://ru.scribd.com/document/342706440/Design-of-Cumene-Producing-Plant#>, дата обращения: 30.04.2021 г.).