

2021 9-10



Юбилей!		Сырьё и вспомогательные материалы	
◇ Акционерное общество «НПО Стеклопластик» в 2021 году отмечает 75-летие. <i>Поздравляем!</i>	3	◇ Технологические особенности реакционной динамической экструзии нанокмполитов на основе полиолефинов, алюминия и технического углерода. <i>Н.Т. Кахраманов, Х.В. Аллахвердиева</i>	34
◇ Группе ПОЛИПЛАСТИК 30 лет. <i>Поздравляем!</i>	4	Переработка	
Структура и свойства		◇ Разработка композиционного материала на основе хромсодержащих отходов и полиуретанового связующего. <i>В.И. Чурсин, К.А. Громова</i>	39
◇ Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на адгезионные и физико-механические характеристики арамидных и углеродных волокон. <i>Ю.В. Антипов, Е.В. Круглов, К.С. Пахомов, А.Е. Чалых</i>	8	◇ Новый комбинированный способ токарной обработки термопластичных материалов. <i>О.Ю. Еренков, Е.В. Яворская</i>	42
◇ Физико-химические свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. <i>М.В. Савинова, К.В. Шишин, Е.А. Большакова, А.С. Симагин, Д.М. Каморин, Т.А. Рябова, О.А. Казанцев</i>	12	Применение	
Синтез и технология полимеров		◇ Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина. <i>А.В. Дедов, Д. В. Колотилин, Ю.Н. Рыбаков</i>	45
◇ Закономерности радикальной сополимеризации додецил(мет)акрилата и нового катионного мономера N-(дибутиламинометил)метакриламида. <i>И.Р. Арифиллин, К.В. Шишин, О.А. Казанцев, М.В. Савинова, Т.А. Рябова</i>	18	◇ Исследование механизмов проникания токсичных химикатов через многослойный композиционный сорбционно-активный материал. <i>А.В. Генис, А.В. Кузнецов, Г.М. Ильюткина, М.М. Смирнов</i>	48
◇ Перспективы получения фенолформальдегидных смол. <i>А.П. Алиева</i>	22	Памяти товарища	
Анализ и методы расчёта		◇ Владимир Сергеевич Голубков. 1930–2021	52
◇ Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 2. <i>Г.А. Луцейкин, С.А. Тюрина</i>	27		
◇ Средний квадрат дипольного момента макромолекулы как функция упорядоченности ее мономерных единиц. <i>Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова</i>	30		

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 08.11.2021 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «БУКИ ВЕДИ»

115093, г. Москва, Партийный пер., д.1, корп.58, стр. 2

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.

<https://bukivedi.com/>

+7 495 926 63 96 e-mail: info@bukivedi.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 833



Акционерное общество «НПО Стеклопластик»

в 2021 году отмечает 75-летие!

Поздравляем!



Николай Николаевич
Трофимов –
крупный организатор
химической
промышленности,
председатель Совета
директоров открытого
акционерного общества
«НПО Стеклопластик»

Датой основания ОАО «НПО Стеклопластик» считается 20 июня 1946 года, когда на базе научно-исследовательской лаборатории стекловолокна был организован исследовательский институт стекловолокна (ВНИИСВ), преобразованный потом в исследовательский институт стекловолокна и стеклопластиков (ВНИИСПВ), затем – в научно-производственное объединение, а в 1992 году предприятие приобрело статус открытого акционерного общества.

Сегодня это динамично развивающееся предприятие, основными заказчиками которого являются крупнейшие представители ракетно-космического и оборонного комплексов страны, атомной и авиационной промышленности. АО «НПО Стеклопластик» является ведущим предприятием отечественной промышленности в области получения современного стеклянного волокна, армирующих волокнистых систем, тканей различного плетения, уникальных полых стеклянных микросфер, стеклопластиков, полимерных композиционных материалов и изделий различного назначения.

Более 40 лет одним из авторитетных руководителей этого уникального предприятия является Николай Николаевич Трофимов. С октября 1981 года – директор Всесоюзного научно-исследовательского института стеклопластиков и стекловолокна (ВНИИСПВ), с 1992 – генеральный директор ОАО «НПО Стеклопластик», а с 2007 по настоящее время – председатель Совета директоров АО «НПО Стеклопластик» и первый заместитель генерального директора.

Всю свою творческую жизнь кандидат химических наук Н.Н. Трофимов посвятил химической промышленности, в которой работает вот уже более 60 лет.

На становление Н.Н. Трофимова как организатора крупных химических производств и ученого-исследователя большое влияние оказал бесценный опыт руководства многотысячным коллективом одного из самых больших в Советском Союзе химических производств в г. Дзержинске.

Талант Н.Н. Трофимова как руководителя, организатора и исследователя в полной мере раскрылся в «НПО Стеклопластик» при проектировании и создании новых производств в области получения стеклянного волокна, тканей, конструкционных полимерных композиционных материалов с уникальными свойствами и изделий из стеклопластиков специального назначения.

Н.Н. Трофимов – один из основателей передовой научной школы и предприятия мирового уровня – «НПО Стеклопластик». Под его руководством и при непосредственном участии на предприятии был выполнен большой комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ и созданы производства новых видов многофункциональных стеклянных волокон, тканей и стеклопластиков, обладающих высокими физико-техническими характеристиками, которые обеспечивают современный прогресс во многих отраслях народного хозяйства и обороны страны.

Непосредственно под руководством Н.Н. Трофимова «НПО Стеклопластик» стало крупнейшим, а по некоторым направлениям – единственным в России научно-производственным центром по созданию и производству многофункциональных стекловолокнистых армирующих материалов и современных композитов и изделий на их основе.

В трудные годы перестройки много сил, энергии и знаний Н.Н. Трофимов вложил в организацию и оптимизацию научно-исследовательских работ и хозяйственной деятельности «НПО Стеклопластик» в новых условиях функционирования, сохранив для страны уникальное предприятие.

Организационная деятельность Н.Н. Трофимова органично связана с его научно-просветительской и воспитательной работой по подготовке нового поколения химиков-технологов. Он автор более 200 научных публикаций и изобретений, среди которых монографии «Основы создания полимерных композитов» (1999), «Радио-прозрачные изделия из стеклопластиков» (2003), «Сопротивление композиционных материалов» (2004), «Физика композиционных материалов» (2006), «Прочность и надежность композитов» (2014), «Техническая механика композитов» (2019).

Н.Н. Трофимов – изобретатель, автор 44 авторских свидетельств и патентов на изобретения, большинство из которых внедрены на производстве объединения.

За выдающиеся достижения в создании и промышленном освоении новых видов специальных волокон для многопарового космического корабля «Буран» Н.Н. Трофимову было присвоено звание Лауреата Государственной премии СССР. Его трудовая деятельность отмечена многочисленными государственными и ведомственными наградами: орденом Трудового Красного Знамени, знаком отличия «За заслуги перед Московской областью», знаком Губернатора Московской области «Благодарю» и «За полезное», почетными званиями «Почетный химик Российской Федерации» и «Заслуженный деятель науки и техники Московской области».

НПО «Стеклопластик» является градообразующим предприятием посёлка Андреевка городского округа Солнечногорск. Из постановления Главы Солнечногорского муниципального района № 2086 от 9 сентября 2009 года: «За личный вклад в социально-экономическое развитие Солнечногорского муниципального района, укрепление единства и согласия в обществе присвоить звание «Почетный гражданин Солнечногорского муниципального района» Трофимову Николаю Николаевичу».

Николай Николаевич пользуется заслуженным авторитетом в коллективе АО «НПО Стеклопластик», среди представителей смежных отраслей промышленности, в организациях Солнечногорского района и Московской области, а также среди многочисленных зарубежных партнеров.

Сегодня, поздравляя АО «НПО Стеклопластик» с 75-летним юбилеем, редколлегия журнала «Пластические массы», желает предприятию дальнейших успехов, а лично Николаю Николаевичу Трофимову – активного долголетия, творчества, вдохновения и новых свершений.



Группе ПОЛИПЛАСТИК 30 лет!

Поздравляем!

Редакция журнала «Пластические массы» горячо поздравляет коллектив и руководство Группы ПОЛИПЛАСТИК с 30-летием со дня образования.

За 30 лет целенаправленной работы специалистам Группы удалось сформировать две подотрасли переработки пластических масс – трубную и композитную (с использованием порошковых материалов).

Желаем коллективу Группы ПОЛИПЛАСТИК дальнейших творческих успехов, обеспечивающих развитие химической промышленности России.

19 августа 2021 года Группа ПОЛИПЛАСТИК отметила знаковый Юбилей! Позади 30 ярких лет жизни и деятельности компании в истории страны, за которые она стала лидером рынка и флагманом отрасли переработки полимеров.

Группа ПОЛИПЛАСТИК – ведущий эксперт в области разработки, производства и применения полимерных трубопроводных систем. Компания является крупнейшим в России и СНГ производителем широкого спектра полимерной трубной продукции для сетей водоснабжения и водоотведения, газораспределения, отопления, кабелезащиты, нефтепроводов, промышленных трубопроводов, ирригации и других сфер применения. О значимости компании свидетельствует тот факт, что в 2020 году Группа ПОЛИПЛАСТИК включена в перечень системообразующих предприятий РФ, оказывающих особое влияние на экономику страны.

На протяжении трех десятилетий ПОЛИПЛАСТИК формирует и задает тренды развития на рынке трубных технологий и в производстве композиционных материалов. 19 августа 1991 года началась история компании, которая из небольшого производства превратилась в крупнейшее на всем пространстве СНГ предприятие, объединяющее 30 заводов, 40 торговых домов, расположенных на территории России, Белоруссии и Казахстана. Численность сотрудников – более 9 тысяч человек.

За 30 лет было произведено более 2,5 млн тонн полимерной трубной продукции – это более 1 млн км. Группа ПОЛИПЛАСТИК выпускает в среднем 150 км труб в день.

Поддерживающее большинство новых видов полимерных труб появилось на российском рынке благодаря инновационной деятельности Группы.

В активе компании – один из самых оснащенных НИИ в области композиционных материалов и полимерных труб, который занимается разработкой и внедрением новых видов продукции. Также действует Учебный центр ПОЛИПЛАСТИК, предоставляющий широкие возможности для профессионального образования специалистов в сфере проектирования и строительства объектов ЖКХ.

Бренд ПОЛИПЛАСТИК хорошо известен строителям коммунальной инфраструктуры и не только. Компания разработала и внедрила в использование порядка 90 наименований полимерных труб, большинство существующих в России видов технических решений из полиэтилена и ПВХ.

Продукция Группы ПОЛИПЛАСТИК успешно замещает импортные аналоги, полностью вытеснив их в целом ряде отраслей, в первую очередь, в производстве полимерных трубопроводных систем для жилищно-коммунального комплекса, а также экспортируется более чем в 50 стран мира.

Удерживать безусловное технологическое лидерство на протяжении нескольких десятилетий компании удастся за счет постоянного генерирования инноваций, направленных на максимально полное удовлетворение запросов рынка. В итоге за прошедший период компании удалось практически с нуля развить производство пластиковых труб в России и создать комплексную систему «умных полимерных решений» для выполнения даже самых сложных строительных задач в кратчайшие сроки.

В первую очередь ПОЛИПЛАСТИК обеспечивает потребителей высококачественной и надежной продукцией, которая выпускается из сертифицированных марок полимеров и проходит полный комплекс испытаний в аттестованных лабораториях, оснащенных самым современным испытательным оборудованием.

Во-вторых, компания создала интегрированную систему инженеринговых сервисов и услуг для решения самых разных задач, связанных с анализом, строительством и развитием инфраструктуры. Сотрудничество с предприятием позволяет потребителю вместе с продукцией получить полный комплекс сопровождения с момента проектирования объекта и до сдачи его в эксплуатацию, а также последующего обслуживания.

На данный момент пластиковые трубы ПОЛИПЛАСТИК внедрены практически во все сферы. Помимо строительства и реконструкции систем водоснабжения и канализации, они используются в сфере газоснабжения, ГВС и отопления, при транспортировке



нефти, газа и других промышленных сред, в области дорожно-мостового строительства, для защиты кабелей при подземной прокладке, в сфере ирригации и даже для отведения рек, при строительстве промышленной инфраструктуры и незамерзающих трубопроводов. Разработки новых продуктов продолжаются. Одной из последних революционных для рынка инноваций стал армированный ПВХ-профиль СПИРАТЕХ для спирально-навивного восстановления трубопроводов.

Сегодня интерес именно к полимерной трубной продукции неуклонно и стремительно растет. Обусловлено это неоспоримыми преимуществами полимерных труб, среди которых относительно низкая стоимость, легкость изделий и простота монтажа, высокая химическая стойкость, гибкость и высокая устойчивость к нагрузкам (статическим/динамическим), длительный срок службы, экологичность и долговечность. Полимерные трубопроводы требуют гораздо меньших эксплуатационных затрат в сравнении с трубопроводами из традиционных материалов на всех этапах своего жизненного цикла, что делает их применение особенно эффективным.

Потребности в полимерной трубной продукции в современной России крайне велики, особенно это касается сектора ЖКХ. В частности, по данным Росстата, в среднем в регионах подлежит замене более 44% водопроводных сетей и 45% сетей водоотведения. Стратегическая задача модернизации коммунальных сетей сейчас находится на контроле у государства, и для ее решения действует ряд федеральных и региональных проектов и программ, в частности, программы «Чистая вода», «Оздоровление Волги» нацпроекта «Экология», программа «60+» по модернизации коммунальной инфраструктуры с износом свыше 60% и многие другие.

Группа ПОЛИПЛАСТИК как лидер и ведущий эксперт в сфере производства и применения трубопроводных систем принимает самое активное участие в решении этих вопросов. Компания стала стратегическим партнером государства в вопросах обеспечения строительства сетей высококачественными материалами и в экспертной поддержке прокладки новой и реконструкции старой коммунальной инфраструктуры.

Хотя Россия пока второе отстает от Европы, Америки и Китая по объемам производства и потребления полимерной трубной продукции, переломный для нашей страны момент случился: курс на увеличение доли использования полимеров и полимерных труб в частности взят на правительственном уровне. Так, на совещании по стратегическому развитию нефтегазохимической отрасли в Тобольске в декабре 2020 года Президент страны особо отметил высокую эффективность полимерной трубной продукции. «В ЖКХ полимерные трубы позволяют экономить до 50 процентов затрат на обслуживание водопроводов и канализации. При этом доля полимерных решений в ЖКХ у нас составляет 35 процентов, а в той же Европе, о которой я упоминал, 85 [процентов]», – подчеркнул Владимир Путин.

В Группе ПОЛИПЛАСТИК, в свою очередь, отмечают: «Если говорить о технологическом сравнении с зарубежными предприятиями, выпускающими полимерную трубную продукцию, то ПОЛИПЛАСТИК как производитель с 30-летним опытом делает

все, чтобы российским потребителям были доступны самые современные инновационные полимерные трубопроводные системы и технические решения, порой даже превосходящие зарубежные аналоги. Компания начинала создавать рынок полимерных труб в России практически с нуля. И сегодня они внедрены практически во все сферы применения, успешно замещая и вытеснив зарубежные аналоги. Основная задача ПОЛИПЛАСТИКА – разрабатывать и внедрять самые лучшие, прогрессивные продукты и технические решения на благо людей и страны».

За 30 лет компанией было сделано очень многое. И очень многое еще впереди! Команда единомышленников – экспертов и профессионалов высочайшего класса – нацелена на то, чтобы воплощать миссию Группы ПОЛИПЛАСТИК в жизнь – повышать качество жизни людей и эффективность экономики путем создания надежной и безопасной коммунальной, промышленной и аграрной инфраструктуры за счет разработки и применения прогрессивных технологий.

КРУПНЕЙШИЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РОССИИ И СНГ



60
млрд руб

Годовой оборот Группы – более 60 млрд рублей по итогам 2020 г.



9000
человек

Численность сотрудников – около 9 тысяч человек



600
тыс. тонн

Общая производственная мощность более 600 000 тонн продукции в год



50
стран

Продукция Группы экспортируется более чем в 50 стран мира



> 30
заводов

Ведущие предприятия трубной полимерной отрасли, расположены в России, Белоруссии, Казахстане



> 40
торговых домов

Разветвленная сеть торговых домов и филиалов



НИИ

Научно-исследовательский институт и 4 аккредитованные лаборатории



УЦ

7 учебных центров, организация выездных обучений

ОСНОВНЫЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ



Холодное водоснабжение



Газораспределение



Защита кабеля и электрических сетей



Горячее водоснабжение и отопление



Нефтепромысловые трубопроводы



Решения для телекоммуникационных сетей



Водоотведение



Промышленные трубопроводы



Защитные ограждения



Ирригация



Незамерзающие трубопроводы водоснабжения и водоотведения



Безопаснейшие технологии строительства и восстановления трубопроводов

Репортаж Владислава Витальевича Ковриги (директора по науке и развитию Группы ПОЛИМЕРТЕПЛО) с празднования юбилея Группы ПОЛИПЛАСТИК

30-летний юбилей Группы ПОЛИПЛАСТИК был отпразднован в Новой Купавне.

В празднике приняли участие около 400 человек. Празднование началось с обращения Генерального директора Группы Мирона Исааковича Горюковского к коллективу (текст обращения публикуется ниже).

Как и всегда на юбилеях ПОЛИПЛАСТИКА, основное время было посвящено спорту. Участники бегали, прыгали, гоняли мяч и плавали. Между собой соревновались 4 команды: «Трубы», «Композиты», «Офис» и «Заводы». Участники были одеты в традиционные цвета – красные, белые, зеленые и голубые. Победила команда «Композиты», которой страстно руководил Андрей Николаевич Меньшов.

Заключительная часть праздника – застолье. Наиболее впечатляющим был тост генерального директора Управляющей компании Валентина Михайловича Буяновского, который публикуется ниже. Те, кто работает с Валентином Михайловичем, твердо знают, что он говорит только то, что думает, и не склонен к лести.

В целом юбилей прошёл дружно и организованно.



Поздравление Мирона Исааковича Горюловского с 30-летием Группы ПОЛИПЛАСТИК

Уважаемые коллеги, дорогие друзья!

Сегодня действительно знаменательный день! Кажется, совсем недавно мы отмечали свои «Четверть века со страной», а сегодня уже празднуем 30-летие... И этот уже взрослый юбилей Группа ПОЛИПЛАСТИК встречает на высоте!

За прошедшие три десятилетия наша компания стала всеми признанным флагманом в области переработки пластмасс, крупнейшим производителем и поставщиком композиционных материалов и полимерных трубных решений. А по объемам выпуска полиэтиленовых труб мы являемся лидером на всем европейском пространстве.

Сегодня Группа ПОЛИПЛАСТИК – это более девяти тысяч сотрудников, более тридцати заводов и сорока торговых домов, собственный научно-исследовательский институт и учебный центр, проектные и строительные организации. Наша компания включена в Перечень системообразующих предприятий, что свидетельствует о ее высокой значимости для функционирования российской экономики.

Мы сумели стать не только лидером рынка, но и ведущим экспертом в области разработки, производства и применения полимерной продукции, а также системным интегратором полного спектра инжиниринговых сервисов и услуг.

Достигнув статуса стратегического партнера государства и бизнеса, Группа ПОЛИПЛАСТИК выступает одним из ключевых инициаторов и участников развития коммунальной и производственной инфраструктуры России. Благодаря нашим усилиям разработана и внедрена практически во все сферы применения инновационная полимерная продукция. И за ней, безусловно, будущее!

От перечисления всех этих впечатляющих достижений даже у меня захватывает дух! И оборачиваясь назад, я вижу грандиозный путь, пройденный сплоченной и дружной командой профессионалов и единомышленников, которые смогли осуществить самые смелые планы и покорить высочайшие вершины. Хочу поблагодарить ветеранов ПОЛИПЛАСТИКа, кто своим ответственным трудом и приверженностью общему делу помогал создавать и развивать компанию, а также всех сотрудников Группы, которые вносят свой вклад в наше настоящее и будущее.

Для меня очень важно, что, помимо трудовых достижений, за 30 лет нам удалось создать настоящую семью ПОЛИПЛАСТИК, которая сильна своими традициями и наполнена созидательной энергией. И эта семья постоянно растет: к нам каждый год присоединяются новые коллективы, разделяющие наши ценности и умножающие возможности Группы. Мы любим и умеем разрабатывать и внедрять самые лучшие, прогрессивные продукты и технические решения на благо людей и страны!

С такой командой специалистов самого высокого класса, друзей и соратников я с уверенностью смотрю в будущее. Тем более, что за 30 лет нами создан надежный фундамент для новых успехов и значимых свершений.

Поздравляю всех с 30-м Днем рождения Группы ПОЛИПЛАСТИК и желаю крепкого здоровья, благополучия, новых успехов и процветания!



Тост Валентина Михайловича Буяновского на банкете по случаю юбилея Группы ПОЛИПЛАСТИК

Чем старше становится ПОЛИПЛАСТИК, тем больше укрепляется во мне ощущение Чуда.

В словарях Чудо – это нечто небывалое. Сверхъестественное событие. То, что вызвано божественной силой, нечто поразительное, удивляющее своей необычностью.

Согласитесь, многие из вас, оглядываясь в прошлое, не могут дать рационального объяснения, как так случилось, что течение времени занесло нас всех в ПОЛИПЛАСТИК, и мы на столько лет застряли в этой галактике, и с ней продолжаем путешествие в космосе жизни?

Я музыковед, закончил Гнесинку, среди моих соратников, топ-менеджеров Группы, есть и бывший танцор балета, и выпускник матфака МГУ, инженер-ядерщик после МФТИ и выпускники множества других вузов, никак не связанных с химией и полимерами. Как и почему это множество разноцветных метеоритов собралось на одной орбите? Ну разве не Чудо?

Я пытаюсь найти этому Чуду объяснения. Из физики мы знаем, что не каждому телу во вселенной удастся сформировать вокруг себя орбиту. Надо быть серьезной планетой и по весу, и по размеру, и по авторитету в межгалактической среде.

Мне кажется, что одной из разгадок Чуда ПОЛИПЛАСТИКА является Мирон. Во-первых, он отвечает всем требованиям к серьезным планетам – по фактуре и по авторитету. Он, конечно же, всегда был и будет сердцем и душой компании, ее отцом-основателем, флагом и притягивающим магнитом.



Все, кто знают его близко, так или иначе становятся Мироно-зависимыми. Кто-то подсаживается на Мирона. Кто-то говорит, что любит его, но в небольших дозах, главное, чтобы регулярно...

Но я не встречал людей, которые бы ненавидели его или презирали. Даже конкуренты, для которых ПОЛИПЛАСТИК – красная тряпка, признают за Мироном харизму, профессионализм, порядочность, умение убеждать и располагать к себе людей. Плохие люди такими качествами не обладают.

Некоторые встряски последних лет пытались расшатать, если не сказать раздразнить, его неукротимый оптимизм. Но, слава Богу, на смену унылым будням пришла пора бороться за новые рекорды. А это как раз то, что, как воздух, нужно Мирону.

Пусть Мирон как можно дольше будет счастлив и увлечен своей работой. Тогда он спокойно доживет до 120 и поставит рекорд выхода на пенсию в 119 лет. Просто надо поменьше его расстраивать.

Магнитно-обаятельное поле Мирона – далеко не все, что формирует орбиту ПОЛИПЛАСТИКА, в которой мы все с разными скоростями куда-то несемся.

Еще один возможный секрет Чуда – это та команда партнеров и управленцев, которая сложилась за эти годы. Пять совершенно разных по стилю жизни и взглядам на будущее управляющих партнеров умудряются находить компромиссы и протискиваться между Сциллой и Харибдой.

Мы все работаем менеджерами и ежедневно ощущаем тектоническую энергию, идущую от наших молодых коллег, все больше и решительнее принимающих на себя ответственность за масштабнейшие задачи. Самое для меня ценное и духоподъемное, что и новое поколение директоров превращается в сплоченную и дружную команду.

Хочу пожелать всем моим партнерам и коллегам по центру управления полетом счастья, интересной работы, огня в глазах и могучей веры в наше прекрасное будущее!

И еще один, может быть главный, секрет Чуда. Это те могучие корни, которые питают долгожителей ПОЛИПЛАСТИКА. Наши уходящие за космические горизонты тылы. Наши семьи и близкие. Их терпение, сопереживание и гордость за нас питают боевой дух, окрыляют, открывают вторые и третьи дыхания. Прошу вас мысленно обнять их всех – дорогих и любимых людей и пожелать им счастья, тепла и благополучия. Это от них к нам пришло глубинное понимание, что ПОЛИПЛАСТИК должен жить и расти как настоящая большая Семья. Благодаря этим корням мы уверенно смотрим в будущее. Как в любой большой Семье, естественная смена поколений и постоянные прибавления дают мощные живительные токи прогресса.

Я рад приветствовать все прибавления в нашем семействе, случившиеся в этом году: это и коллектив завода ПАЙПЛАЙФ в Жукове, и Группа СМИТ, российскую часть которой возглавляет замечательный коллектив СМИТ-Ярцево, а белорусскую – образцово-показательный Завод Полимерных Труб.

В этом году на стационарные орбиты вышли строительные и концессионные предприятия Строительно-Инжиниринговой Группы ПОЛИПЛАСТИК. Там почти полностью рулит талантливая, дерзкая и не по годам прожженная молодежь. И это самый верный признак, что дефицита гормонов роста у компании не будет.

Согласитесь, это здорово, что мы не побоялись так глубоко залезть в проектирование, стройку, концессии, и рынок металлических теплоизолированных труб. Чтобы оставаться лидером, нам предстоит и дальше расширять компетенции в самых разных сферах промышленной и коммунальной инфраструктуры.

Друзья, спасибо всем вам, кто много лет предан компании и разделяет ее ценности! И тем, кто влился в наши ряды недавно и не против провести тут не один десяток лет.

Верьте в себя, в свои силы и знайте, что мы делаем действительно нужное дело, и все, что мы производим, на многие века переживет нас, давая людям чистую воду, тепло, свет и уют!

Да здравствует Группа ПОЛИПЛАСТИК. Да здравствует Чудо, которое несмотря на все потуги его объяснить, все равно остается неразгаданным!



Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на адгезионные и физико-механические характеристики арамидных и углеродных волокон

Impact of the plasma flow of a low-pressure high-frequency capacitive discharge on the adhesive and physical and mechanical characteristics of aramid and carbon fibers

Ю.В. АНТИПОВ¹, Е.В. КРУГЛОВ¹, К.С. ПАХОМОВ¹, А.Е. ЧАЛЫХ²

YU.V. ANTIPOV¹, E.V. KRUGLOV¹, K.S. PAKHOMOV¹, A.E. CHALYKH²

¹ АО «ЦНИИСМ», Россия, г. Хотьково

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ФГБУН ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина), Россия, Москва

¹ Central Research Institute for Special Machinery (CRISM JSC), Khotkovo, Russia

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

pahomov_kirill_sp@mail.ru

Рассмотрено изменение адгезионных и физико-механических характеристик арамидных и углеродных волокон, обработанных плазмой высокочастотного емкостного газового разряда пониженного давления. Показано увеличение на ~ 30% смачиваемости поверхности арамидных и углеродных волокон. Установлено, что прочность пластиков, изготовленных на основе обработанных потоком плазмы арамидных и углеродных волокон, возрастает на ~ 26%.

Ключевые слова: арамидные волокна, углеродные волокна, плазменная обработка, смачиваемость, адгезионные свойства, физико-механические характеристики

The changes in the adhesive and physico-mechanical characteristics of aramid and carbon fibers treated with plasma of a high-frequency capacitive gas discharge of reduced pressure are considered. An increase of ~ 30% in the wettability of the surface of aramid and carbon fibers is shown. It was found that the strength of plastics made on the basis of aramid and carbon fibers treated with a plasma flow increases by ~ 26%.

Keywords: aramid fibers, carbon fibers, plasma treatment, wettability, adhesive properties, physical and mechanical characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-8-11

Введение

Композиционные материалы (КМ) с каждым днем занимают все большее место в жизни современного общества. Области применения композиционных материалов многочисленны. Кроме авиационно-космической, ракетной и других специальных отраслей техники, они могут быть успешно применены в энергетическом турбостроении, в автомобильной, горнорудной, металлургической промышленности, а также в строительстве и многих других отраслях [1].

Важнейшую нишу среди КМ сегодня занимают волокнистые композиты. Для армирования применяются базальтовые, стеклянные, арамидные, углеродные, полиэтиленовые волокна. Соответственно, очень актуальным становится вопрос улучшения комплекса их физико-механических характеристик, для чего необходима модификация армирующих волокон.

Выбор метода модификации определяется строением полимера, экономическими соображениями и целями использования [2]. Все методы модифицирования волокон и нитей можно подразделить на несколько основных групп:

- методы химического модифицирования;
- физические (структурные) методы модифицирования;
- методы композитного модифицирования;
- методы электрофизического поверхностного модифицирования [3].

По характеру протекающих процессов модификацию волокнистых полимеров условно можно разделить на две большие группы: химическую и физическую. Такое общепринятое разделение достаточно условно, поскольку химические и физические процессы в полимерных материалах всегда взаимосвязаны и взаимообусловлены.

Химическая модификация волокон – направленное изменение химического строения волокнообразующих полимеров путем сополимеризации при получении исходного полимера или путем введения в него новых функциональных групп, а также новых веществ, реагирующих с волокнами при их обработке непосредственно после формования.

Физическая модификация синтетических волокон и нитей заключается в направленном изменении надмолекулярного строения, формы и внешней поверхности нитей (без изменения химического состава), технологии производства и переработки [4].

Методы композитного модифицирования или методы смешения, когда к основному волокнообразующему полимеру добавляются совместимые добавки – носители новых свойств. Добавки вводят на стадии подготовки расплава к формованию или непосредственно перед формованием [5].

Методы электрофизического модифицирования волокон – физические воздействия, приводящие к структурной модификации материалов, подразделяются на термическую обработку, радиационную обработку, фотохимическую обработку (облучение), акустическую обработку действием звуковых и УФ-колебаний и плазменную обработку (коронный, тлеющий, барьерный и др. разряды) [6].

Несмотря на то, что в настоящее время трудно назвать область техники, где бы не применялись ультразвуковые или магнитные колебания для изменения ряда технологических процессов, использование этих источников для улучшения физико-механических свойств полимерных волокон является весьма ограниченным. Однако данные методы позволяют существенно изменить свойства полимерных волокон:

1) *Ультразвуковая обработка*. Позволяет очищать поверхность волокон от пыли, жировых и других загрязнений и улучшать физико-механические характеристики волокон за счет поверхностного пластического деформирования, суть которого заключается в том, что поверхность волокон подвергается ударному воздействию ультразвука.

2) *Обработка электромагнитными колебаниями СВЧ*. Преимуществом СВЧ-излучения является его высокая проникающая способность – это излучение влияет на весь объем материала. В результате происходит дополнительное сшивание макроцепей полимерной матрицы, упрочняется влияние СВЧ на армирующие нити, возрастает адгезия между связующим и наполнителем.

3) *Высокочастотная плазменная обработка* – метод модификации волокнистых материалов, происходящей под воздействием плазмы газовых разрядов: тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и сверхвысокочастотного [7], который позволяет направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью улучшения поверхностных, адгезионных, молекулярных и др. свойств волокон и нитей при сохранении комплекса физико-механических характеристик.

В рамках данной работы нами был выбран метод плазменной обработки, являющийся одним из наиболее экологически чистых, высокоэффективных и наименее затратных способов обработки синтетических волокон, который включает ряд процессов, приводящих к изменению не только физических и физико-химических свойств материалов, но и к изменению химического состава и структуры поверхностного слоя полимера.

В зависимости от состава газа, его давления, напряжения на аноде и природы материала можно менять следующие свойства: относительную молекулярную массу, химический состав, микрошероховатость, смачиваемость, адгезию, прочность и модуль упругости [8].

Плазменная обработка имеет важное преимущество по сравнению с другими способами модификации полимерных материалов, так как не влияет на внутреннее строение, позволяя регулировать заданные свойства, не ухудшая физико-механических характеристик. Кроме того, обработка плазмой является экологически безвредной, высокоэффективной и менее затратной по сравнению с традиционными методами модификации полимеров [9].

Основные принципы плазменной обработки поверхности волокон:

- Тонкая очистка поверхности обеспечивает надежное удаление частиц пыли, присадок, пластификаторов и углеводов, что создает оптимальные условия для последующей пропитки волокон связующими;
- Сухая очистка атмосферной плазмой мгновенно подготавливает материалы к дальнейшей обработке – покраске, склеиванию, нанесению лаков и функциональных покрытий;
- Происходит активация поверхности волокон. Изменение морфологии поверхности повышает адгезионные свойства армирующих наполнителей;
- Применение плазмы обеспечивает экологичность и экономичность процесса – не используются дополнительные вещества и вода;
- Простая интеграция в поточную производственную линию.

Экспериментальная часть

Высокочастотная плазменная модификация является перспективным методом модификации синтетических волокон, нитей и тканей; представляет собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов. Изменяя только состав и структуру поверхностного слоя полимера, плазменная модификация позволяет изменять физико-механические, поверхностные и эксплуатационные свойства, не ухудшая их. Воздействие плазмы на поверхность волокна позволяет изменять его контактные свойства (смачивание, адгезию, способность к склеиванию со слоями связующих).

Для исследования были выбраны отечественные марки углеродных и арамидных волокон, плазменная обработка которых осуществлялась на приборе Nordson March AP-1500.

В качестве плазмообразующего газа использовались аргон и воздух. Модификация проводилась при следующих постоянных входных параметрах высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда: расход плазмообразующего газа – 3 см³/мин, напряжение на аноде – 4,5 кВ, сила тока на аноде – 0,5 А, мощность генератора – 1000 Вт, время обработки – 180 секунд. Варьировались следующие параметры: давление газа от 5 до 35 Па, газ – аргон или воздух.

После обработки методом «сидячей капли» определяли энергетические параметры поверхности волокон и контактный угол смачивания капель связующего, нанесенных на поверхность нитей микрошприцем, с помощью установки EasyDrop Standard KRUS GmbH, Германия (рис. 1) [10, 11].

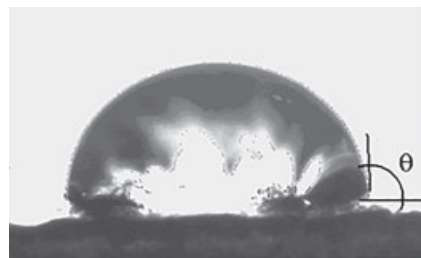


Рис. 1. Микрофотография капли связующего на поверхности арамидного волокна.

В таблице 1 приведены экспериментальные результаты по удельной поверхностной энергии арамидных и углеродных волокон без обработки и после очистки от аппрета травлением в плазме газового разряда.

Таблица 1. Поверхностная энергия и ее полярная и дисперсионная составляющие для арамидных и углеродных волокон.

Образец	Поверхностная энергия γ , мДж/м ²	Дисперсионная составляющая γ^D , мДж/м ²	Полярная составляющая γ^P , мДж/м ²
Арамидное волокно без обработки	40,1	24,0	16,1
Арамидное волокно после обработки	34,6	5,6	29,0
Углеродное волокно без обработки	38,8	33,3	5,5
Углеродное волокно после обработки	27,6	5,6	22,0

Травление аппрета снижает удельную поверхностную энергию исследуемых волокон с 39–40 мДж/м² до 28–35 мДж/м². Причем этот эффект связан, главным образом, с изменением дисперсионной составляющей поверхностной энергии, свидетельствующей о разрыхлении поверхностного слоя. Плазмохимическая обработка волокон несколько восстанавливает энергетические характеристики поверхности, главным образом за счет повышения полярной составляющей поверхностной энергии и удаления дефектных участков.

Таблица 2. Изменение поверхностной энергии и дисперсионной составляющей волокон, обработанных плазмой газового разряда в атмосфере кислорода в процессе хранения.

Образец	после обработки	1 час	10 часов	24 часа	96 часов
Арамидное волокно	34,6/5,6	34,6/5,6	34,6/5,6	35,2/5,6	35,5/5,9
Углеродное волокно	27,6/5,6	27,6/5,6	27,8/4,6	28,0/4,3	28,0/3,4

Принципиальное значение для технологии переработки волокон имеет информация о стабильности энергетических характеристик поверхности в процессе их хранения при комнатной температуре. В таблице 2 представлены результаты исследований по изменению поверхностной энергии армирующих волокон, обработанных плазмой газового разряда в процессе хранения.

Для исследуемых волокон эффект старения – релаксации энергетических характеристик поверхности – выражен достаточно слабо. Значит, обработанное волокно можно спокойно хранить продолжительное время до момента намотки и получения композита без значительных изменений энергетических параметров.

После обработки на поверхность волокон наносили микрокапли связующих и оценивали с помощью установки EasyDrop время их исчезновения. Этим временем характеризовали эффективность

обработки поверхности волокон, сравнивая его с данными для исходных материалов. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3. Растекание связующих на углеродных и арамидных волокнах до и после плазменной обработки.

Связующее	Материал	Время пропитки до обработки	Время пропитки после обработки
ЭДТ-10	Арамидное волокно	2 мин	< 10 сек
ЭДТ-10	Углеродное волокно	40 мин	< 10 сек
ЭХД-МД	Арамидное волокно	10 сек	< 10 сек
ЭХД-МД	Углеродное волокно	10 мин	< 10 сек
ЭН-ИК	Арамидное волокно	50 мин	< 10 сек
ЭН-ИК	Углеродное волокно	> 100 мин	< 10 сек

Можно видеть, что обработка поверхности практически во всех случаях выравнивает поверхностную энергию волокон и делает её равнодоступной для всех марок связующих, что позволит получить более стабильный процесс намотки.

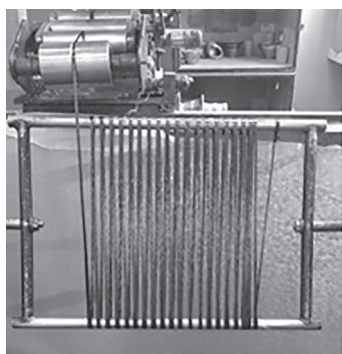


Рис. 2. Намотка сухой углеродной нити на рамку.

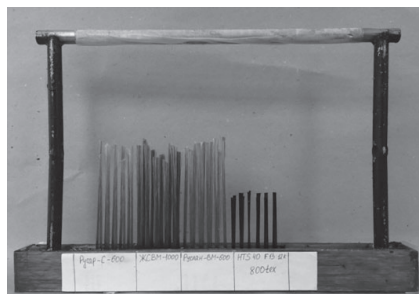


Рис. 3. Волокно со связующим после отверждения.

Свойства армированных пластиков в значительной мере определяются условиями формирования контакта между волокном и связующим. Наиболее простым параметром, характеризующим смачивание волокон, является высота капиллярного поднятия связующего [12]. Армирующее волокно наматывали с некоторым шагом на металлическую рамку (рис. 2), которую затем одной стороной опускали в ванночку со связующим и в таком виде помещали в термошкаф на термообработку.

Затем измеряли капиллярное поднятие от уровня связующего в ванночке до места перегиба нити или жгута, свободного от связующего (рис. 3).

Результаты капиллярного поднятия связующих по исследуемым волокнам приведены на рис. 4, 5.

Из графиков видно, что плазменная обработка положительно влияет на высоту капиллярного поднятия связующего. Обработка аргонем и воздухом арамидных волокон дала прирост ВКПС примерно на 20% от исходной величины. Для углеродных волокон оптимальным значением является давление обработки 26 Па, здесь рост ВКПС составил 22% в воздухе и 27% в аргоне. Вероятно, именно при таких параметрах обработки значительно всего происходит активация поверхности волокон и изменяется морфология поверхности, что повышает адгезионные свойства армирующих наполнителей.

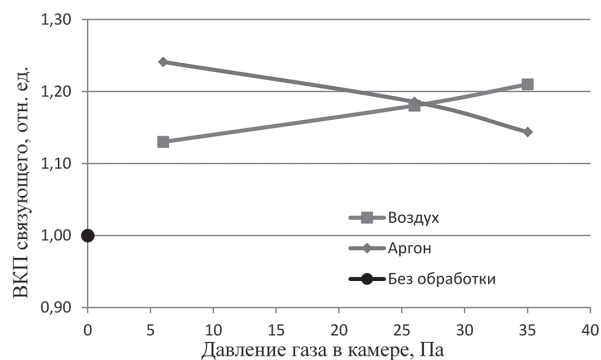


Рис. 4. Зависимость высоты капиллярного поднятия связующего по арамидным волокнам от давления газа в камере.

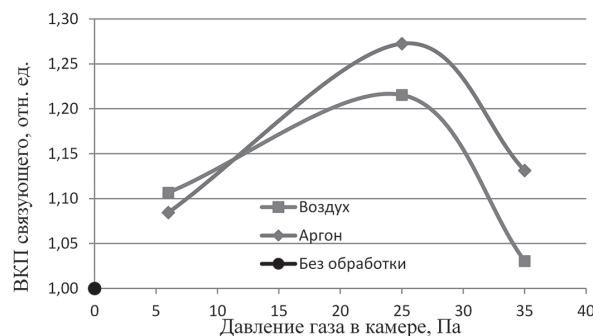


Рис. 5. Зависимость высоты капиллярного поднятия связующего по углеродным волокнам от давления газа в камере.

На рисунках 6–8 представлены графики зависимости прочности и модуля упругости при растяжении, а также содержания связующего арамидных микропластиков от давления газа.

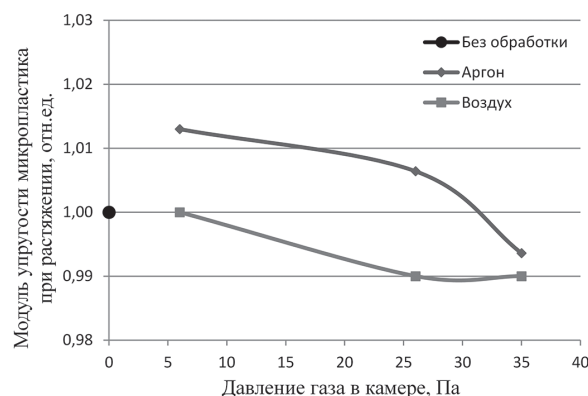


Рис. 6. Зависимость модуля упругости микропластиков на основе арамидных волокон при растяжении от давления газа в камере.

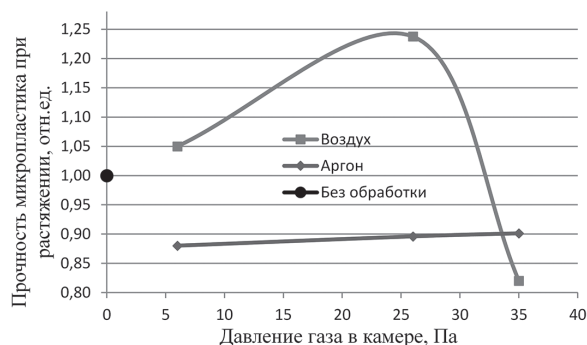


Рис. 7. Зависимость прочности микропластиков на основе арамидных волокон от давления газа в камере.

Из данных графиков следует, что на модуль упругости арамидных микропластиков плазменная обработка не оказывает никакого влияния. В свою очередь, прочность микропластика и содержание связующего в нем претерпевают сильные изменения при обработке воздухом. Рост давления с 6 до 26 Па снижает содержание связующего в микропластике, но при этом значительно увеличивает прочность микропластика при растяжении. Дальнейшее увеличение давления до 35 Па приводит к резкому подъему (на 10%) содержания связующего, прочность при этом снижается на 40%.

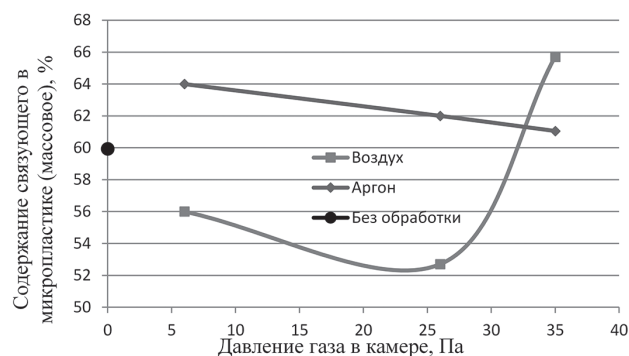


Рис. 8. Зависимость содержания связующего в микропластике на основе арамидных волокон от давления газа в камере.

Оптимальным давлением обработки арамидных волокон является значение в 26 Па в среде воздуха, что дает прирост прочности микропластика на 24%.

На рисунках 9–11 представлены результаты испытаний микропластиков на основе углеродных волокон.

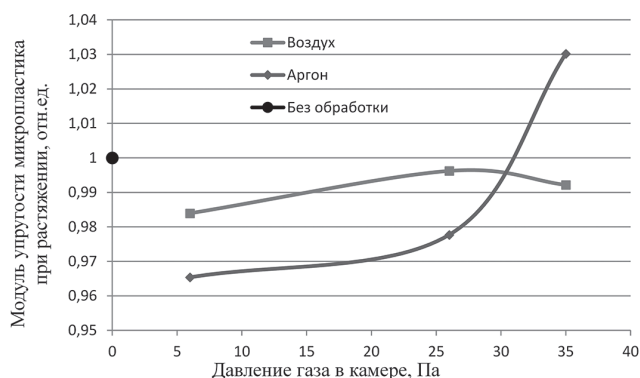


Рис. 9. Зависимость модуля упругости микропластиков на основе углеродных волокон при растяжении от давления газа в камере.

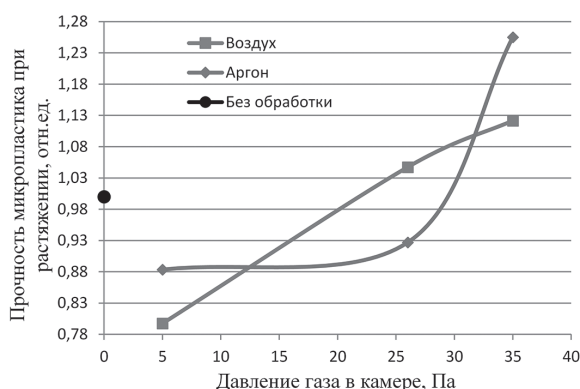


Рис. 10. Зависимость прочности микропластиков на основе углеродных волокон от давления газа в камере.

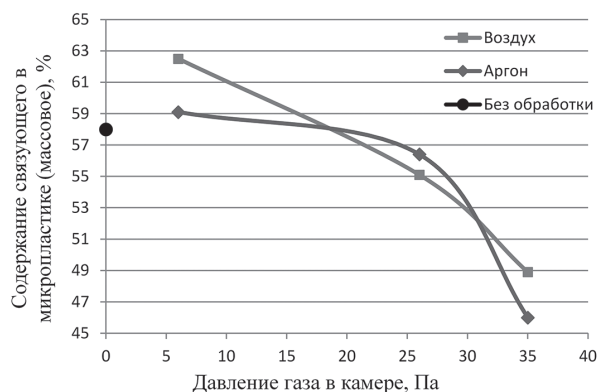


Рис. 11. Зависимость содержания связующего в микропластике на основе углеродных волокон от давления газа в камере.

Видно, что на модуль упругости при растяжении, как и в арамидах, плазменная обработка не оказывает никакого влияния.

Прочность углеродных микропластиков при 6 и 26 Па снизилась на 10–20% относительно волокна без обработки. Дальнейшее увеличение давления до 35 Па позволило повысить прочность микропластиков после обработки углеродных нитей воздухом и аргонном на 12 и 26% соответственно. Возможно, повышение давления обработки увеличит прочность углеродных микропластиков, что будет изучено в следующих работах.

Выводы

1. Плазменная модификация оказывает положительный эффект в активации наружной поверхности арамидных и углеродных армирующих волокнистых материалов.

2. Плазменная обработка в ВЧЕ-разряде пониженного давления позволяет удалять посторонние включения и изменять структуру поверхности, разрыхляя поверхностный слой, без деструкции обрабатываемых материалов, что изменяет полярную составляющую поверхностной энергии и влияет на смачиваемость армирующих волокон. Смачиваемость поверхности арамидных и углеродных волокон возрастает до 20–30%.

3. ВЧЕ плазменная обработка позволяет регулировать поверхностные свойства и улучшать физико-механические показатели за счет структурирования нити и образования поверхностной сетки. Прочность пластиков повышается до 26%.

Литература

- Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов. / Вестник Казанского технологического университета. 2012.
- Слепнева Е.В., Абдулин И.Ш., Хамматова В.В. Современные методы модификации биополимеров. / Вестник Казанского технологического университета. 2010, №10, с. 161.
- Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. Модифицирование полиолефинов – современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств / Высокомолекулярные соединения. 2008. Сер. А. Т.50. № 11. – с. 1985–1999.
- Белицин М.Н. Физическая модификация химических нитей / М.: Легпромбытиздат, 1985. – 152 с.
- Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. / М.: Химия, 1985. – 208 с.
- Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / СПб.: Химия, 1969. – 126 с.
- Коновалова М.В., Рабаева Ю.М. Поверхностная модификация и крашение полиэфирных волокон с использованием магнитоактивированных водных растворов / Химические волокна. 2007. №4. – с.41–44.
- Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления. / Вестник Казанского технологического университета. 2012.
- Козлов К.В. Современный уровень понимания механизма барьерного разряда в смесях кислорода с азотом. / Материалы Первой Всероссийской конференции. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. М.: МГУ. 2005.
- Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Чалых А.Е., Будылин Н.Ю., Стоянов О.В., Симонов-Емельянов И.Д. Энергетические параметры поверхности арамидных волокон. / Вестник казанского технологического университета 2016. Т.19. №1.
- Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Круглов Е.В. Экспериментальное исследование влияния релаксации волокнистых полимерных композитов на их упруго-прочностные свойства. / Вопросы оборонной техники Сер. 15, 2020. Вып. 4(195). С. 59–66.
- Патент РФ № 2011102800/28, 26.01.2011. Способ определения смачиваемости волокнистых материалов полимерными связующими и устройство для его осуществления // Патент России № 2447422 10.04.2012 Бюл. №10. / Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Захарова Т.Ю., Антипов Ю.В.

Физико-химические свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

Physicochemical properties of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates

*М.В. САВИНОВА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, Е.А. БОЛЬШАКОВА¹, А.С. СИМАГИН¹,
Д.М. КАМОРИН^{1,3}, Т.А. РЯБОВА¹, О.А. КАЗАНЦЕВ¹*

*M.V. SAVINOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, E.A. BOL'SHAKOVA¹, A.S. SIMAGIN¹,
D.M. KAMORIN^{1,3}, T.A. RYABOVA¹, O.A. KAZANTSEV¹*

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

¹ Nizhny Novgorod State Technical University named by R.E. Alekseev, Russia, Nizhny Novgorod

² V.A.Kargin Polymer Research Institute, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

shirshin@mail.ru

В данном обзоре обобщены литературные данные по физико-химическим свойствам олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. Рассмотрено влияние строения этих макромономеров на их растворимость, склонность к ассоциации в растворах, межфазную активность, реакционную способность в реакциях катализируемого кислотами и основаниями гидролиза, радикальной гомо- и сополимеризации.

Ключевые слова: олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты, амфифильные свойства, гидрофильно-липофильный баланс, ассоциация, гидролиз, водные растворы, радикальная полимеризация

This review summarizes the literature data on the physicochemical properties of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates. The influence of the structure of these macromonomers on their solubility, tendency to association in solutions, interfacial activity, reactivity in reactions of acid- and base-catalyzed hydrolysis, radical homo- and copolymerization is considered.

Keywords: oligo(ethyleneglycol) (meth)acrylates, amphiphilic properties, hydrophilic-lipophilic balance, association, hydrolysis, aqueous solutions, radical polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-12-17

Введение

Олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты (ОЭГ(М)А), общая структурная формула которых показана на рис. 1, представляют собой группу активных в радикальной полимеризации макромономеров, которые могут иметь значительно отличающиеся гидрофильно-гидрофобные свойства благодаря изменению количества оксиэтильных звеньев в олигоэтиленгликолевом фрагменте (n) и возможности варьирования концевой группы в спиртовой части молекулы (R) – гидроксильной, метильной или высшей алкильной. Далее в тексте гидроксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты обозначены как ГОЭГМ, метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты – МОЭГМ, высшие алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты – ВАОЭГМ (с указанием количества атомов углерода в радикале R перед аббревиатурой), во всех случаях после аббревиатуры указано значение n . В ряде случаев для сравнения представлены данные для этиленгликольметакрилата (ЭГМ), содержащего только одну оксиэтильную группу ($n = 1$).

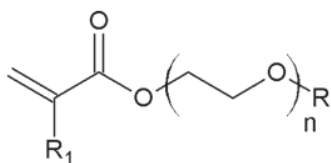


Рис. 1. Общая структура олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, где $R = OH, CH_3$ или высшая алкильная группа; $R_1 = H$ или CH_3 .

В последние десятилетия такие макромомеры получили большое промышленное и научное распространение благодаря доступности исходного сырья, довольно простой технологии синтеза и,

главное, возможности получать на их основе полимеры с разнообразными и, зачастую, уникальными свойствами. Такие свойства определяются амфифильностью (со)полимеров ОЭГ(М)А (поскольку они содержат и гидрофобные, и гидрофильные фрагменты), а также их архитектурой. Фактически полимеры с высоким содержанием звеньев ОЭГ(М)А с большим значением n являются молекулярными щетками, которые могут быть легко синтезированы методом «прививка через» (grafting through) [1, 2].

Наиболее известными макромономерами рассматриваемого типа являются МОЭГМ, разнообразные полимеры на основе которых интенсивно изучаются уже более 40 лет. В частности, водорастворимые анионные сополимеры МОЭГМ являются в настоящее время наиболее востребованными в промышленности пластифицирующими добавками в цементные смеси [3, 4]. Обладающие термочувствительными свойствами и способные к образованию в водных растворах белковоподобных одномолекулярных мицелл амфифильные сополимеры МОЭГМ считаются одними из наиболее перспективных видов наноконтейнеров для целевой доставки лекарственных веществ в организме (по этим направлениям опубликованы обзоры [5, 6]), а также рассматриваются как потенциальная основа ферментоподобных каталитических систем нового поколения [7, 8]. Гидрофобные полимеры на основе ВАОЭГМ изучены гораздо меньше и предложены, в частности, в качестве диспергирующих присадок к моторным маслам [9], загустителей органических растворов [10], теплосберегающих материалов с обратимо изменяющимся фазовым состоянием [11, 12], мембран для разделения газов [13, 14].

В отличие от регулярной публикации обзоров по различным свойствам полимеров ОЭГ(М)А [15–21], данные по физико-химическим свойствам исходных макромономеров ранее не обобщались. В то же время эти свойства имеют важное значение при очистке макромономеров, их хранении, выборе условий полимеризации, предсказании свойств получаемых полимеров. В данном обзоре рассмотрено влияние строения ОЭГ(М)А на их растворимость, склонность к ассоциации в растворах, межфазную активность, реакционную способность в реакциях катализируемого кислотами и основаниями гидролиза, радикальной гомо- и сополимеризации.

1. Свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов в растворах

ОЭГ(М)А с концевыми гидроксильными и метильными группами являются гидрофильными соединениями, которые хорошо растворяются в воде и других полярных растворителях, ароматических углеводородах, но не растворяются в гексане, в то время как ВАОЭГМ, содержащие гидрофобные высшие алкильные группы, растворяются в ацетонитриле, хлороформе, циклогексане, ароматических углеводородах и не растворяются в воде. Благодаря наличию гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных высших алкильных и (или) метакрилоильных фрагментов, ОЭГ(М)А проявляют амфифильные свойства, и их можно отнести к классу поверхностно-активных мономеров (сурфомеров).

Таблица 1. Строение, коэффициенты распределения P в системе вода-гексан и расчетные значения ГЛБ ОЭГМ общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$.

№	Мономер	P	ГЛБ _р	Литература
1	ЭГМ	32,75	10,21	[22]
2	ГОЭГМ-6	17,82	11,86	[22]
3	МОЭГМ-7	65,03	9,81	[23]
4	МОЭГМ-12	105,16	11,46	[23]
5	МОЭГМ-22	125,48	14,76	[23]
6	C ₁₂₋₁₄ ОЭГМ-3	0,06	2,59	[23]
7	C ₁₂₋₁₄ ОЭГМ-7	0,11	4,11	[23]
8	C ₁₂₋₁₄ ОЭГМ-10	0,14	5,10	[23]
9	C ₁₆₋₁₈ ОЭГМ-12	0,10	3,86	[23]

В работах [22–25] для оценки амфифильных свойств ОЭГ(М)А был применен разработанный для расчета ГЛБ оксипропановых спиртов метод Дэвиса [26]. Полученные для макромономеров расчетные значения ГЛБ_р представлены в табл. 1. Там же показаны их коэффициенты распределения P (равные отношению равновесных концентраций мономеров в воде и в гексане в соответствующей двухфазной системе), поскольку такие коэффициенты часто используются для определения ГЛБ. С хорошей сходимостью (рис. 2) была установлена следующая корреляция [23]:

$$\text{ГЛБ}_p = 1,18 \ln P + 6,95. \quad (1)$$

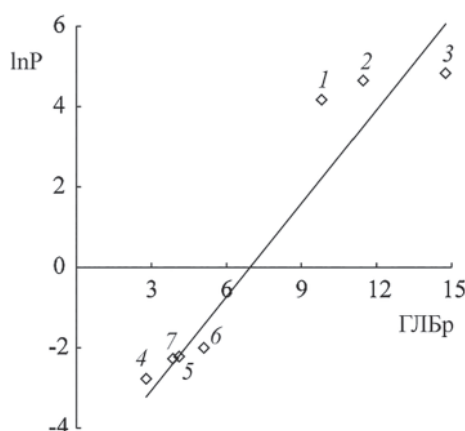


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения P макромономеров от значений их ГЛБ_р: 1 – МОЭГМ-7, 2 – МОЭГМ-12, 3 – МОЭГМ-22, 4 – C₁₂₋₁₄ОЭГМ-3, 5 – C₁₂₋₁₄ОЭГМ-7, 6 – C₁₂₋₁₄ОЭГМ-10, 7 – C₁₆₋₁₈ОЭГМ-12.

Для гидрофильных ОЭГ(М)А растворимость в водно-солевых растворах значительно снижается при повышении температуры. Так, для гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата с молекулярной массой 1000 коэффициенты распределения между этилацетатом и

водным раствором NaCl при низких концентрациях соли близки к нулю, а при высоких – резко повышаются (рис. 3) [27].

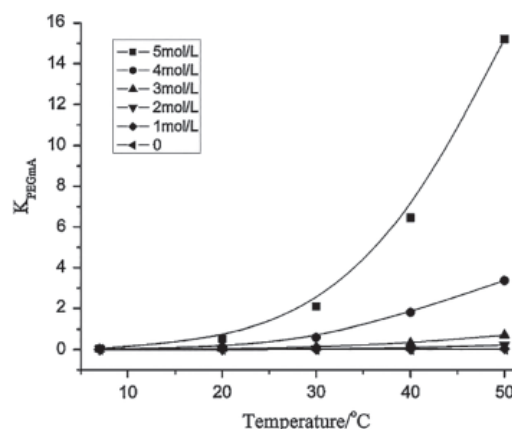


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата в смеси этилацетат-водный раствор NaCl от температуры и концентрации соли [27].

Показано [25], что поверхностное натяжение в водных растворах ОЭГМ снижается в ряду: ГОЭГМ-6 > МОЭГМ-8 > МОЭГМ-12 > МОЭГМ-23 >> ЭГМ, а по значениям межфазного натяжения в системе вода-гексан мономеры составили другой ряд: МОЭГМ-23 > МОЭГМ-12 > ГОЭГМ-6 > МОЭГМ-8 >> ЭГМ. В соответствии с методом [28] для рассматриваемых мономеров в системе вода-гексан были определены стандартная свободная энергия распределения (Δf_{part}) и стандартная свободная энергия адсорбции на границе этих фаз (Δf_{ads}) [22, 24, 29].

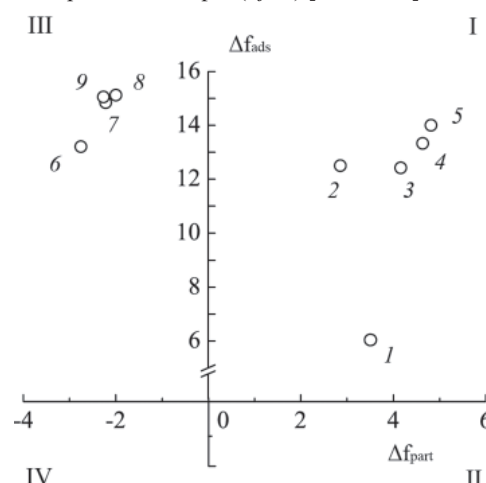


Рис. 4. Расположение ОЭГМ на двумерной диаграмме межфазной активности и распределения вещества в смеси вода-гексан для мономеров (нумерация соответствует табл. 1).

Полученные параметры определили положение мономеров на диаграмме амфифильности (рис. 4), причем все гидрокси- и метоксипроизводные оказались в секторе (I), соответствующем гидрофильным межфазно активным соединениям, а все ВАОЭГМ – в секторе (III), соответствующем гидрофобным межфазно активным веществам (III). Установлено также [24], что ВАОЭГМ проявляют более высокую межфазную активность по сравнению с МОЭГМ (при близких значениях n), и макромомеры обоих типов усиливают ее по мере повышения n .

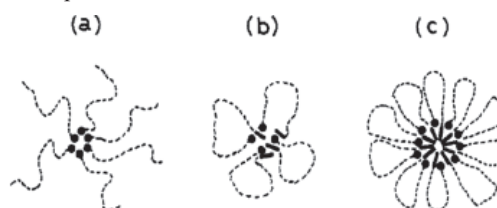


Рис. 5. Модели мицелл АОЭГМ, содержащих следующие радикалы R: C₁ (a), n-C₄ или трет-C₄ (b), n-C₈ или n-C₁₈ (c). Обозначения: • (метакрилоильный фрагмент), — (радикал R), ---- (олигоэтиленгликолевая цепь) [30].

Подобно классическим ПАВ, ОЭГ(М)А способны к самоорганизации с образованием мицелл в водных растворах. Согласно [30],

в случае МОЭГМ преимущественно образуются простые мицеллы (рис. 5а), состоящие из гидрофильной оксиэтилированной оболочки и гидрофобного ядра, в котором сосредоточены метакрилоильные фрагменты; ВАОЭГМ образуют петлеобразные («цветкоподобные») мицеллы меньшего размера (их варианты показаны на рис. 5б и 5с). Для водных растворов высших алкоксиолиго(этиленгликоль)акрилатов (ВАОЭГА) предположено образование мицелл с ядром из алкильных групп и расположением акрилоильных фрагментов в гидрофильной оболочке (в связи с их меньшей гидрофобностью по сравнению с метакрилоильными) (рис. 6) [31].

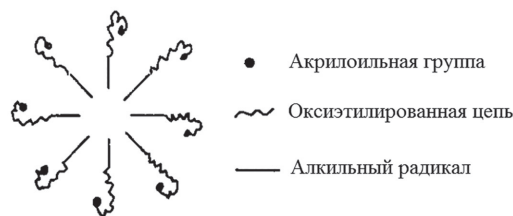


Рис. 6. Модель мицелл ВАОЭГА ($R = C_{16}-C_{18}$, $n = 10-20$) в водных растворах [31].

В работе [32] с помощью метода тензиометрии показано, что широко распространенные неионогенные ПАВ – оксиэтилированные высшие жирные спирты (ВЖС) с алкильными группами $R = C_{12}-C_{18}$ и степенью оксиэтирования $n = 12-40$ – имеют более низкие значения ККМ по сравнению с ВАОЭГА (с аналогичными R и n в спиртовой части молекулы), см. табл. 2. Очевидной причиной этого является влияние акрилоильного фрагмента, поскольку сравниваемые вещества отличаются лишь его наличием или отсутствием. Для обоих типов ПАВ (при одинаковых алкильных группах $C_{12}-C_{14}$) возрастание доли оксиэтильных звеньев приводит к росту ККМ, а при увеличении R до C_{18} наблюдается ее заметное снижение, но величина ККМ стабилизируется при значениях $n = 30$ и более.

Таблица 2. Значения ККМ для оксиэтилированных ВЖС и ВАОЭГА с аналогичными строением R и значением n [32].

R	n	ККМ, 10^{-5} моль/дм ³	
		ВЖС	ВАОЭГА
$C_{12}-C_{14}$	12	8,9	4,5
$C_{12}-C_{14}$	14	10,0	5,3
$C_{12}-C_{14}$	20	11,2	6,7
$C_{12}-C_{14}$	30	31,6	13,3
C_{18}	30	2,8	1,3
C_{18}	40	3,2	1,4

Изучение водных растворов олиго(этиленгликоль)метакрилатов методами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования [25] показало взаимосвязь вида изотерм вязкости с общей степенью участия карбонильных групп в ассоциативных взаимодействиях, а также с преобладанием водородных связей $C=O \dots H-O$ или $O-H \dots O(=C) \dots H-O$, где OH – гидроксильная группа воды или макромономера (в случае ГОЭГМ). Выявлено, что при высоких концентрациях образуются высокоструктурированные растворы, в которых практически все молекулы воды связаны с молекулами мономеров водородными связями.

2. Химические свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

2.1 Особенности гидролиза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

В нескольких работах была исследована устойчивость к гидролизу водорастворимых ОЭГ(М)А, т.е. содержащих концевую гидроксильную, метильную или этильную группу. Скорость гидролиза сложных эфиров зависит, в первую очередь, от pH. Кроме того, влияние могут оказывать строение эфиров, их концентрация, наличие и концентрация добавок. В нейтральной водной среде гидролиз (мет)акрилатов, содержащих одну или несколько оксиэтильных групп, практически не протекает, что показано на примере 2-гидроксиэтилметакрилата (ЭГМ) [33], 2-гидроксиэтилакрилата [34], 2-этоксиэтилметакрилата [34], МОЭГМ-9 [35].

В присутствии щелочи (pH 14) даже при низкой температуре (22°C) в сильно разбавленных водных растворах (0,1 моль/л) МОЭГМ-9 полностью гидролизует менее чем за 3 часа, а в сильно-кислой (pH 0) или умеренно щелочной среде (pH 10) скорости

его гидролиза довольно близки, причем исходный эфир расходуется примерно за 85 суток [35]. В слабощелочной среде (pH 8,8) для разбавленных растворов гидролиз половины 2-гидроксиэтилакрилата проходит гораздо быстрее, чем 2-этоксиэтилметакрилата (12 и 33 дня соответственно), т.е. акриловый эфир гидролизуетсся значительно более активно [34].

В практическом плане важной является гидролитическая стабильность ОЭГ(М)А в концентрированных водных растворах. В ряде случаев в таких условиях наблюдалось усложнение закономерностей гидролиза. В широком интервале начальных концентраций ЭГМ (5–80% мас.) после введения NaOH, взятой в недостатке по отношению к мономеру, через несколько минут происходит эквивалентное количеству щелочи образование метакриловой кислоты (продукта гидролиза), которая нейтрализует щелочь, и гидролиз резко тормозится [33, 36]. Если изначально ввести NaOH в избытке по отношению к ЭГМ, то за несколько минут происходит полное расходование мономера.

Эффект концентрации ЭГМ при этом не проявляется. Но при исследовании гидролиза ОЭГ(М)А при катализе NaOH (0,4 ммоль/г) был выявлен концентрационный эффект – скорость реакции резко снижается в высококонцентрированных растворах макромономера [36]. Так, для 50%-ного водного раствора расход МОЭГМ-12 через 3 мин составил 89%, а в 83%-ном растворе макромономера гидролиз подверглось всего 6% эфира за то же время. Вероятной причиной является описанная в [25] высокоорганизованная структура концентрированных водных растворов МОЭГМ.

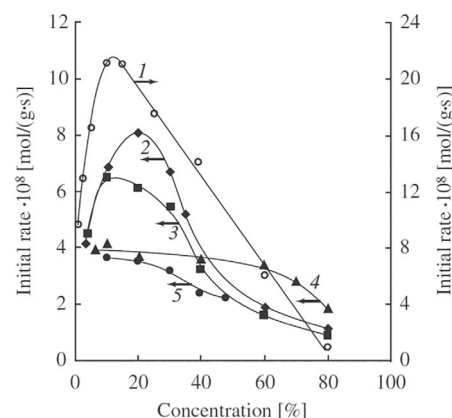


Рис. 7. Зависимость начальной скорости гидролиза от исходной концентрации ЭГМ (1), ГОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-22 (5). Катализатор: N,N-диметил-N-оксиэтиламин (0,4 ммоль/г); $t = 80^\circ\text{C}$ [36].

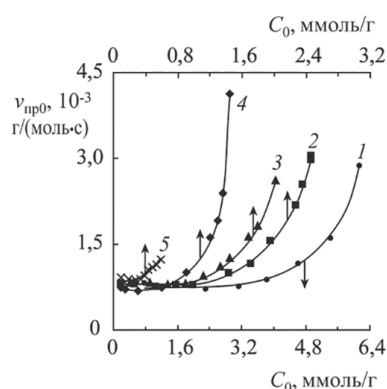


Рис. 8. Зависимость приведенной начальной скорости гидролиза от исходной мольной концентрации ЭГМ (1), ГОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5). Катализатор – H_2SO_4 (0,4 ммоль/г), $t = 80^\circ\text{C}$ [37].

Концентрационные эффекты наблюдались и в случае катализа гидролиза третичными аминами (рис. 7) [36]. На начальном этапе увеличения концентрации мономеров (до 15–20% мас.) скорость гидролиза значительно возрастает и достигает максимума (для ОЭГМ со значениями $n = 1-8$) или изменяется незначительно (для ОЭГМ со значениями $n = 12-22$). При дальнейшем повышении концентраций скорость гидролиза значительно уменьшается, причем при концентрациях около 80% мас. скорость реакции становится довольно близкой для мономеров разного строения. Снижение

скорости гидролиза в концентрированных растворах ОЭГМ объяснено авторами [36] уменьшением в таких условиях подвижности реагентов в структурированных растворах и снижением в концентрированных растворах значений pH (т.е. уменьшением фактических концентраций гидроксил-ионов, катализирующих реакцию).

При катализе сильными кислотами (H_2SO_4 или органической сульфокислотой) кинетические кривые гидролиза ЭГМ, ГОЭГМ-6, МОЭГМ-8, МОЭГМ-12 и МОЭГМ-23 [37] близки к линейным до достижения высоких конверсий, что указывает на отсутствие заметного дополнительного каталитического вклада образующейся метакриловой кислоты. В то же время при катализе слабой карбоновой кислотой скорость гидролиза резко снижается, но зафиксирован эффект самоускорения по мере накопления продукта. Для катализа сильными кислотами показано, что тип концевой группы (OH или CH_3) и значения n мономеров не влияют на их устойчивость к гидролизу при низких исходных концентрациях, однако в концентрированных растворах для всех мономеров зафиксировано показанное на рис. 8 резкое увеличение приведенной начальной скорости реакции (причем начинается оно при различных начальных концентрациях мономеров).

2.2. Радикальная (со)полимеризация олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

ОЭГ(М)А проявляют высокую активность как в неконтролируемой радикальной полимеризации, так и в различных вариантах контролируемых режимов полимеризации [17, 21], причем особенности ассоциации макромономеров способны значительно влиять на протекание реакции. Так, установлена [38] высокая скорость гомополимеризации ВАОЭГМ ($R = \text{C}_{12}-\text{C}_{18}$, $n = 11-23$) в водной среде – конверсия макромономеров достигала 75–100% за 1 ч, в то время как в углеводородах реакция протекает гораздо медленнее (конверсия 20% за 10 ч), рис. 9. При этом в воде скорость полимеризации возрастает с увеличением гидрофобности ВАОЭГМ (при увеличении длины R), в циклогексане, наоборот – она увеличивается по мере роста гидрофильности таких макромономеров, а в бензоле не было выявлено влияние их строения на реакцию. Такие различия объяснены авторами [30, 38] образованием макромономерами в воде «прямых» мицелл (с концентрированием $\text{C}=\text{C}$ -связей в ядре), в циклогексане – «обратных» мицелл (с рассредоточенным расположением винильных групп в гидрофобных оболочках), в то время как в бензоле агрегация значительно ослаблена.

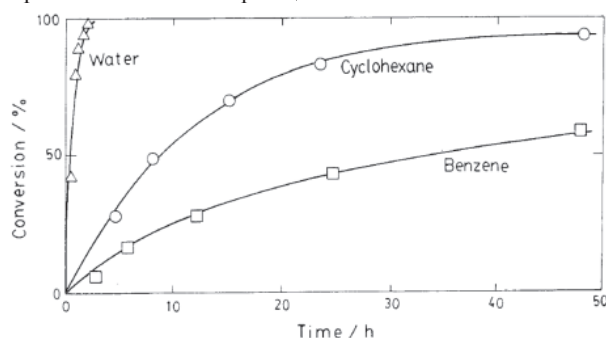


Рис. 9. Пример кинетических кривых гомополимеризации $\text{C}_{12}\text{ОЭГМ-14}$. Растворитель: Δ – вода, $\circ$ – циклогексан, $\square$ – бензол; $[\text{M}]_0 = 45 \text{ ммоль/л}$ [38].

В то же время для макромономеров акрилового ряда ($R = \text{C}_{16}-\text{C}_{18}$, $n = 10, 20$) гомополимеризация в воде (при 60°C) проходит с довольно низкой скоростью и приводит к образованию низкомолекулярных полимеров (практически олигомеров), а в бензоле реакция вообще не протекает [31]. Авторы связали низкую реакционную способность ВАОЭГМ в водной среде с образованием «прямых» мицелл, имеющих рассредоточенное расположение винильных групп в гидрофильных оболочках (рис. 6).

Закономерности радикальной (неконтролируемой или в режиме RAFT) сополимеризации МОЭГМ с гидрофильными сомономерами, метакриловой кислотой (МАК) или акриловой кислотой (АК), изучены в работах [39–43]. Представленные в табл. 3 данные показывают, что во всех парах с участием АК более активным является макромономер. В парах с МАК соотношение активностей зависит от растворителя; кроме того, зафиксировано снижение активности МОЭГМ при возрастании n от 5 до 45.

Таблица 3. Относительные активности МОЭГМ (M_1) при радикальной сополимеризации с (мет)акриловой кислотой (M_2).

M_2	n	Растворитель	r_1	r_2	Литература
МАК	5	D_2O /диоксан (3:7 мас.)	0,81	0,60	[39]
МАК	5	D_2O /диоксан (3:7 мас.)	0,59*	0,68*	[39]
МАК	45	D_2O /диоксан (3:7 мас.)	0,31	1,83	[39]
МАК	45	D_2O /диоксан (3:7 мас.)	0,40*	0,87*	[39]
МАК	5	ДМСО	0,98	0,75	[40]
МАК	23	вода	1,02	1,03	[41]
МАК	23	вода/этанол (1:1 мас.)	3,6	2,0	[41]
АК	11	бутанол	2,81*	0,36*	[42]
АК	45	бутанол	2,02*	0,49*	[42]
АК	23	вода	1,17	0,07	[43]

* RAFT-полимеризация.

Влияние значений n в молекулах ОЭГ(М)А было зафиксировано в ряде случаев и при сополимеризации макромономеров с гидрофобными сомономерами другой природы. В работах [44–46] исследована неконтролируемая радикальная сополимеризация ОЭГМ различного строения с бензилметакрилатом (БЗМ) или стиролом методами растворной (бензол, гептан, ТГФ) или дисперсионной (в водной среде) полимеризации. Природа растворителя и строение ОЭГМ значительно влияют на соотношение активностей сомономеров. При увеличении числа оксиэтильных звеньев в макромономере их относительная активность снижается, что объясняется авторами усиливающимся отталкиванием между полярными олигоэтиленгликолевыми цепочками макромономеров и растущих макрорадикалов. По сравнению с МОЭГМ, ВАОЭГМ проявляли более высокую активность при сополимеризации с БЗМ (в бензоле) и со стиролом (в воде), но были менее активны при сополимеризации со стиролом в ТГФ. В условиях дисперсионной полимеризации реакционная способность макромономеров была значительно выше в паре со стиролом (по сравнению с БЗМ). При дисперсионной полимеризации ГОЭГМ-51 и стирола в системе вода-этанол [47] установлена практически постоянная скорость расходования макромономера вплоть до 80%-ной конверсии стирола с дальнейшим ускорением, что характерно для процессов эмульсионной полимеризации и может быть связано с наличием ПАВ-свойств у ОЭГМ и образующихся полимеров, содержащих амфифильные звенья макромономеров.

Таблица 4. Относительные активности ОЭГМ (M_1) при их радикальной сополимеризации с алкил(мет)акрилатами (M_2).

M_1		M_2	Растворитель	r_1	r_2	Литература
R	n					
ОН	9	ММА	анизол : метанол (9 : 1 об.)	1,27*	0,79*	[54]
C1	7	ДДМА	толуол	1,17	1,16	[51]
C2	1	ММА	1,4-диоксан	0,84	0,77	[53]
C2	1	ДДМА	толуол	1,26	0,82	[56]
C12	7	ДДМА	толуол	1,19	1,00	[51]
C1	23	ОДА	анизол : о-ксилол (1 : 1 об.)	1,30*	0,58*	[52]
C12	9	ДА	толуол	0,88	0,25	[51]

* ATRP-полимеризация.

Закономерности радикальной сополимеризации олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и алкил(мет)акрилатов (А(М)А) рассмотрены в работах [48–57]. При сополимеризации с алкилакрилатами метакриловые макромомеры были гораздо активнее [48, 51, 52], а в парах МОЭГМ (или ВАОГМ) – алкилметакрилат сомомеры имеют мало отличающиеся константы сополимеризации (табл. 4). Константы сополимеризации определялись при низких конверсиях, но и при высоких конверсиях были зафиксированы близкие скорости расхода сомономеров при неконтролируемой радикальной сополимеризации додецилметакрилата (ДДМА) и МОЭГМ-7 (или высшего $\text{C}_{12}\text{ОЭГМ-6}$) в толуоле [51], контролируемой сополимеризации МОЭГМ ($n = 4,5$ или $8,5$) с алкилметакрилатами (АМА), содержащими алкильные группы C_1-C_{18} , в толуоле [49, 50], сополимеризации МОЭГМ-23 и октадецилметакрилата (ОДМА) в смеси анизола и ксилола [52]. Близкая активность сомо-

номеров получена и при сополимеризации двух акриловых эфиров – додецилакрлата (ДДА) и МОЭГА-9 [48].

Эти данные соответствуют стандартным зависимостям при радикальной сополимеризации (мет)акриловых эфиров [58, 59]. Однако акриловый эфир был гораздо активнее метакрилового при сополимеризации гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата ($n = 180$) и метилметакрилата (ММА) в среде ТГФ: $r_{\text{ГОЭГА}} = 0,82$, $r_{\text{ММА}} = 0,34$ [55]. Еще один нетривиальный результат был зафиксирован в работе [57] – при сополимеризации $\text{C}_3\text{OЭГМ-47}$ и метилакрлата (МА) в бензоле происходит инверсия активностей сомономеров – до конверсии 40% несколько активнее расходуется макромономер, но затем гораздо более активным становится МА (рис. 10). Это было объяснено авторами более затрудненной диффузией молекул ОЭГМ в образующейся при высоких конверсиях вязкой мономерно-полимерной системе. Можно предположить, что в указанных двух случаях появление специфических зависимостей связано с очень высокими значениями n в макромономерах (а также, возможно, с наличием концевой гидроксильной группы в молекуле ГОЭГА).

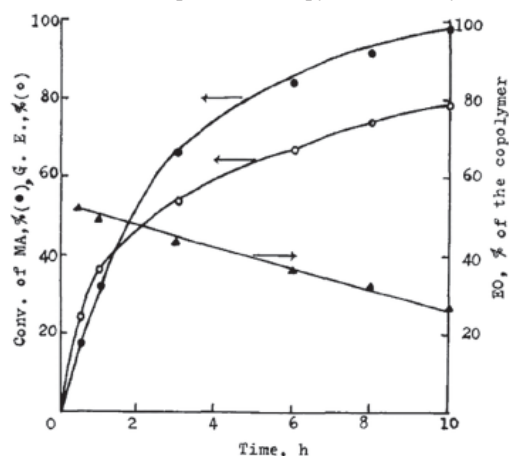


Рис. 10. Зависимость конверсии МА (●) и $\text{C}_3\text{OЭГМ-47}$ (○), а также состава образующегося сополимера (содержания в нем этокси-звеньев) от времени сополимеризации, растворитель – бензол [57].

При сополимеризации в толуоле МОЭГМ-7 (или МОЭГМ-11) с ВАОЭГМ, содержащими разные алкильные группы R ($\text{C}_{12}\text{OЭГМ-6}$, $\text{C}_{12}\text{OЭГМ-9}$, $\text{C}_{18}\text{OЭГМ-11}$), строение сомономеров практически не влияло на соотношение их относительных активностей, которые составили для МОЭГМ – 1,19–1,27, для ВАОЭГМ – 0,76–0,81 [51]. Аналогичное соотношение активностей макромономеров было получено при RAFT-сополимеризации МОЭГМ-7 и $\text{C}_{12}\text{OЭГМ-6}$ в толуоле [60]. Авторы [51] предположили, что молекулы ВАОЭГМ несколько менее активны, поскольку, благодаря наличию высших алкильных групп, они образуют более стабильные ассоциативные структуры, что приводит к уменьшению их подвижности и снижению вероятности контакта винильной группы с растущим макро-радикалом.

Таким образом, особенностью радикальной растворной полимеризации с участием ОЭГ(М)А является существенное влияние их ассоциативных и диффузионных свойств, которые определяются строением этих мономеров (структурой радикалов R и R_1 , значениями n), а также природой растворителя и сомономера (в случае сополимеризации). Однако в разных работах представлены отличающиеся (в том числе, противоположные) интерпретации результатов, объясняющие влияние образующихся ассоциативных структур. Это может быть связано с тем, что структура формирующихся мономерных или мономерно-полимерных ассоциатов может определяться не только строением ОЭГ(М)А, но и их исходной концентрацией, а также природой растворителя, сомономера, температурой, составом образующихся сополимеров и другими факторами.

Благодарности

Исследование амфифильных свойств АОЭГМ выполнено в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4), изучение закономерностей (со)полимеризации АОЭГМ – при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90213\20.

Литература

- Ivanov, I.V. Amphiphilic multicomponent molecular brushes / I.V. Ivanov, T.K. Meleshko, A.V. Kashina, A.V. Yakimansky // Russian Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 88, N 12. – P. 1248–1290.
- Ильгач, Д.М. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток / Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2015. – Т. 57, №1. – С. 6–24.
- Xiang, S. Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer / S. Xiang, Y. Gao, C. Shi // Advances in Civil Engineering. – 2020. – Art. ID 8810443. – P. [1–14].
- Zhang, J. Synthesis and properties of a novel amphoteric polycarboxylate superplasticizer / J. Zhang, B. Liao, Y. Meng et al. // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2020. – Vol. 41, N4. – P. 628–637.
- Kröger, A.P.P. Biocompatible Single-Chain Polymer Nanoparticles for Drug Delivery – a Dual Approach / A.P.P. Kröger, N. Hamelmann, A. Juan et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10, N37. – P. 30946–30951.
- Pia, A. Single-chain polymer nanoparticles in controlled drug delivery and targeted imaging / A. Pia, P. Kröger, M.J. Paulusse // J. Control. Release. – 2018. – Vol. 286. – P. 326–347.
- Rubio-Cervilla, J. Advances in Single-Chain Nanoparticles for Catalysis Applications / J. Rubio-Cervilla, E. Gonzalez, J. Pomposo // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, N10, Art. 341. – P. [1–20].
- De-La-Cuesta, J. Enzyme-Mimetic Synthesis of PEDOT from Self-Folded Iron-Containing Single-Chain Nanoparticles / De-La-Cuesta, J., Asenjo-Sanz, I., Latorre-Sánchez et al. // European Polymer Journal. – 2018. – Vol. 109. – P. 447–452.
- Пат. 6475964 США. Motor oil with high dispersivity and good wear protection characteristics / Neudoerfl P., Pennewiss H., Renner G.; Roehm GmbH; заявл. 02.08.1995; опубл. 05.11.2002.
- Пат. 9243094 США. Thickening polymer for ionic oil phases free of monomers / Braun O., Ollagnier J.; SEPPIC SA; заявл. 09.12.2014; опубл. 26.01.2016.
- Meng, J. Fabrication and properties of poly(polyethylene glycol octadecylether methacrylate) / J. Meng, X. Tang, Z. Zhang et al. // Thermochimica Acta. – 2013. – Vol. 574. – P. 116–120.
- Zhang, Z. Thermo-regulated sheath/core submicron fiber with poly(diethylene glycol hexadecyl ether acrylate) as a core / Z. Zhang, X. Zhang, H. Shi et al. // Textile Research Journal. – 2015. – Vol. 86, N5. – P. 493–501.
- Park, C.H. A highly selective PEGBEM-g-POEM comb copolymer membrane for CO_2/N_2 separation / C.H. Park, J.H. Lee, J.P. Jung et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 492. – P. 452–460.
- Park, C.H. Synthesis and application of PEGBEM-g-POEM graft copolymer electrolytes for dye-sensitized solar cells / C.H. Park, J.Y. Lim, J.H. Lee et al. // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 290. – P. 24–30.
- Vancoillie, G. Thermoresponsive poly(oligo ethylene glycol acrylates) / G. Vancoillie, D. Frank, R. Hoogenboom // Prog. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 39, N 6. – P. 1074–1095.
- Zhang, X. Recent development of brush polymers via polymerization of poly(ethylene glycol)-based macromonomers // X. Zhang, Y. Dai // Polym. Chem. – 2019. – Vol. 10, N18. – P. 2212–2222.
- Badi, N. Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems / N. Badi // Prog. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 66. – P. 54–79.
- Liu, M. Conformation–function relationships for the comb-shaped polymer pOEGMA // M. Liu, J.-C. Leroux, M.A. Gauthier // Prog. Polym. Sci. – 2015. – Vol. 48. – P. 111–121.
- Lutz, J.-F. Design of Oligo(ethylene glycol)-Based Thermoresponsive Polymers: an Optimization Study / J.-F. Lutz, A. Hoth, K. Schade // Designed Monomers and Polymers. – 2009. – Vol. 12, N4. – P. 343–353.
- Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials / J.-F. Lutz // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, N11. – P. 3459–3470.
- Neugebauer, D. Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments / D. Neugebauer // Polymer International. – 2007. – Vol. 56, N12. – P. 1469–1498.
- Орехов, Д.В. Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.04 / Орехов Дмитрий Валерьевич. – Нижний Новгород, 2016. – 146 с.

23. Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, М.В. Савинова и др. // Пластические массы. – 2019. – №7–8. – С. 38–41.
24. Савинова, М.В. Синтез, термочувствительные и загущающие свойства гидрофобно-модифицированных водорастворимых (мет)акриловых полимеров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Савинова Мария Владимировна. – Нижний Новгород, 2019. – 148 с.
25. Orekhov, D.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, M. Rumyantsev et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 481. – P. 20–30.
26. Грицкова, И.А. Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ / И.А. Грицкова, Р.М. Панич, С.С. Воюцкий // *Успехи химии*. – 1965. – Т. 34, №11. – С. 1989–2019.
27. Lei, J.-H. Separation of Monoester and Diester in the Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid by the Weibull Method / J.-H. Lei, H. Li, A.-F. Zhang et al. // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2012. – Vol. 15, N1. – P. 117–121.
28. Okhapkin, I. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 1. Monomers of synthetic water-soluble polymers / I. Okhapkin, E. Makhaeva, A. Khokhlov // *Colloid Polym Sci.* – 2005. – Vol. 284, N2. – P. 117–123.
29. Kazantsev, O.A. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, D.V. Orekhov, A.P. Sivokhin // *Designed Monomers and Polymers*. – 2015. – Vol. 18, N4. – P. 378–384.
30. Ito, K. Poly(ethylene oxide) Macromonomers. 7. Micellar Polymerization in Water / K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka et al. // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24, N9. – P. 2348–2354.
31. Maiti, S. Aggregation and Polymerization of Amphiphilic Macromonomers with a Double Bond at the Hydrophilic Terminal / S. Maiti, P.R. Chatterji // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 232, N2. – P. 273–281.
32. Ferguson, P. Preparation, characterization and use in emulsion polymerization of acrylated alkyl ethoxylate surface-active monomers / P. Ferguson, D.C. Sherrington, A. Gough // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34, N15. – P. 3281–3292.
33. Kazantsev, O.A. Hydrolysis of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in Concentrated Aqueous Solutions / O.A. Kazantsev, K.V. Shirshin, A.P. Sivokhin et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2003. – Vol. 76, N8. – P. 1296–1298.
34. Freidig, A.P. Quantitative structure-property relationships for the chemical reactivity of acrylates and methacrylates / A.P. Freidig, H.J.M. Verhaar, J.L.M. Hermens // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1999. – Vol. 18, N6. – P. 1133–1139.
35. Schönmann, E. Exploring the long-term hydrolytic behavior of zwitterionic polymethacrylates and polymethacrylamides / E. Schönmann, A. Laschewsky, A. Rosenhahn // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10, Art. 639. – P. [1–23].
36. Kazantsev, O.A. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of oligo(ethylene glycol)- and aminecontaining methacrylic monomers / O.A. Kazantsev, D.V. Orekhov, A.P. Sivokhin et al. // *Designed Monomers and Polymers*. – 2017. – Vol. 20, N1. – P. 136–143.
37. Orekhov, D.V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates / D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin, M.V. Savinova // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 100. – P. 18–24.
38. Ito, K. Poly(ethylene oxide) Macromonomers XI. Solvent Effects on Homopolymerization Rates / K. Ito, H. Kobayashi // *Polymer Journal*. – 1992. – Vol. 24, N2. – P. 199–204.
39. Krivorotova, T. Conventional free-radical and RAFT copolymerization of poly(ethylene oxide) containing macromonomers / T. Krivorotova, A. Vareikis, D. Gromadzki et al. // *Eur. Polym. J.* – 2010. – Vol. 46, N3. – P. 546–556.
40. Belleney, J. Terpolymerization of methyl methacrylate, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate or poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate with methacrylic acid and sodium styrene sulfonate: determination of the reactivity ratios / J. Belleney, G. Hélary, V. Migonney // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, N3. – P. 439–444.
41. Smith, B.L. Determination of monomer reactivity ratios for copolymerizations of methacrylic acid with poly(ethylene glycol) monomethacrylate / B.L. Smith, J. Klier // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 68, N6. – P. 1019–1025.
42. Khoumakoun, E. Self-association of double-hydrophilic copolymers of acrylic acid and poly(ethylene oxide) macromonomer / E. Khoumakoun, J.-F. Gohy, R. Jérôme // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, N25. – P. 8303–8310.
43. Каморин, Д.М. Радикальная сополимеризация акриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликольметакрилата в водном растворе / Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, Д.В. Орехов и др. // Пластические массы. – 2017. – №1–2. – С. 6–8.
44. Ito, K. Poly(ethylene oxide) macromonomers / K. Ito, S. Yokoyama, F. Arakawa et al. // *Polymer Bulletin*. – 1986. – Vol. 16, N4. – P. 337–344.
45. Ito, K. Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization / K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi et al. // *Polymer Journal*. – 1985. – Vol. 17, N7. – P. 827–839.
46. Ito, K. Poly(ethylene oxide) macromonomers 5. Dodecyloxy poly(ethylene glycol) methacrylate as an amphiphilic macromonomer for dispersion polymerization / K. Ito, S. Yokoyama, F. Arakawa // *Polymer Bulletin*. – 1986. – Vol. 16, N4. – P. 345–349.
47. Lacroix-Desmazes, P. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. Part XXI-Kinetics of Styrene Dispersion Polymerization Stabilized with Poly(ethylene oxide) Macromonomers / P. Lacroix-Desmazes, A. Guyot // *Polymers for Advanced Technologies* 1997. – Vol. 8. – P. 601–607.
48. Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym. Chem.* – 2017. – Vol. 8. – P. 7248–7259.
49. Terashima, T. Synthesis and single-chain folding of amphiphilic random copolymers in water / T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae, et al. // *Macromol.* – 2014. – Vol. 47. – P. 589–600.
50. Shibata, M. Intramolecular Folding or Intermolecular Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers: On-Demand Control by Pendant Design / M. Shibata, M. Matsumoto, Y. Hirai et al. // *Macromolecules*. – 2018. Vol. 51, N10. – P. 3738–3745.
51. Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth) acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78. – P. 5833–5850.
52. Neugebauer, D. Densely Heterografted Brush Macromolecules with Crystallizable Grafts. Synthesis and Bulk Properties / D. Neugebauer, M. Theis, T. Pakula, et al. // *Macromol.* – 2006. – Vol. 39. – P. 584–593.
53. Manju, M. Synthesis and Characterization of Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Ethoxyethyl Methacrylate / M. Manju, M.K. Veeraiiah, S. Prasannakumar, et al. // *Am. J. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 2, N3. – P. 22–27.
54. Maksym-Bębenek, P. Synthesis and investigation of monomodal hydroxy-functionalized PEG methacrylate based copolymers with high polymerization degrees. Modification by “grafting from.” / P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer // *React. Funct. Polym.* – 2014. – Vol. 82. – P. 33–40.
55. Sundararajan, S. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) acrylate (PEGA) copolymers for application as polymeric phase change materials (PCMs) / S. Sundararajan, A.B. Samui, P.S. Kulkarni // *React. Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 130. – P. 43–50.
56. Faraguna, F. Reactivity ratios and properties of copolymers of 2-ethoxyethyl methacrylate with dodecyl methacrylate or styrene / F. Faraguna, V. Siuc, E. Vidović, A. Jukić // *J Polym Res.* – 2015. – Vol. 22, Art. 245. – P. [1–11]. doi:10.1007/s10965-015-0890-4
57. Xie, H. An improved synthetic method for preparing polyoxyethylene macromers and a study of their copolymerization with alkyl acrylates / H. Xie, J. Liu, H. Li // *J. Macromol. Sci. – Chem.* – 1990. – Vol. 27, N6. – P. 725–741.
58. Buback, M. Propagation rate coefficients of acrylate-methacrylate free-radical bulk copolymerization / M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, N16. – P. 5439–5448.
59. O'Leary, K. Copolymers of poly(n-alkyl acrylates): synthesis, characterization, and monomer reactivity ratios / K. O'Leary, D.R. Paul // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 6575–6585.
60. Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermoresponsive copolymer bottle-brushes: synthesis, characterization, and study of their self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 53. – P. 655–665.

Закономерности радикальной сополимеризации додецил(мет)акрилата и нового катионного мономера N-(дибутиламинометил)метакриламида

Regularities of the radical copolymerization of dodecyl (meth) acrylate and a new cationic monomer N-(dibutylaminomethyl) methacrylamide

И.Р. АРИФУЛЛИН¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹, М.В. САВИНОВА¹, Т.А. РЯБОВА¹

I.R. ARIFULLIN¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹, M.V. SAVINOVA¹, T.A. RYABOVA¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

¹ Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

² V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

shirshin@nicp.ru

Определены закономерности радикальной сополимеризации додецилметакрилата (ДМА) или додецилакрилата (ДА) с новым катионным мономером – N-(дибутиламинометил)метакриламидом (ДБАММА) в толуольных растворах. Образующиеся при низких конверсиях сополимеры в системе ДМА–ДБАММА обогащены звеньями эфира, а в системе ДА–ДБАММА – звеньями аминоамида. Определенные методами Файнмена–Росса и Келена–Тьюдоша относительные активности сомономеров в первом случае составили 1,56–1,60 (ДМА) и 0,87–0,89 (ДБАММА), во втором – 0,53–0,64 (ДА) и 0,80–0,90 (ДБАММА).

Ключевые слова: N-(дибутиламинометил)метакриламид, додецилметакрилат, додецилакрилат, радикальная сополимеризация, толуол, константы сополимеризации

The regularities of radical copolymerization of dodecyl methacrylate (DMA) or dodecyl acrylate (DA) with a new cationic monomer – N-(dibutylaminomethyl) methacrylamide (DBAMMA) in toluene solutions were determined. The copolymers formed at low conversions in the DMA-DBAMMA system are enriched in ether units, and in the DA-DBAMMA system - in aminoamide units. The relative activities of comonomers determined by the Feineman–Ross and Kehlen–Tudosh methods in the first case were 1.56–1.60 (DMA) and 0.87–0.89 (DBAMMA), in the second case – 0.53–0.64 (DA) and 0.80–0.90 (DBAMMA).

Keywords: N-(dialkylaminomethyl)methacrylamide, dodecyl(meth)acrylate, radical copolymerization, reactivity ratios

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-18-21

Введение

Сополимеры различных (мет)акриловых эфиров с азотсодержащими виниловыми мономерами находят применение в нефтехимии [1, 2], в биомедицине [3], в качестве флюклянтов [4, 5] и в других областях. В частности, аминоксодержащие органорастворимые сополимеры алкил(мет)акрилатов и аминоксодержащих метакрилатов применяются в качестве вязкостно-диспергирующих присадок для нефтяных масел [6, 7]. В настоящее время промышленно выпускаются два типа аминоксодержащих метакрилатов: N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА) и N-[(3-диметиламино)пропил]акриламид (ДМАПА).

В нескольких работах ранее исследовались закономерности их сополимеризации с алкил(мет)акрилатами в углеводородных растворителях. Авторами [8] определены константы сополимеризации указанных аминоксодержащих мономеров с метилметакрилатом (ММА) или метилакрилатом (МА) в бензоле. В системе ДМАПМА–МА несколько более активным является амидный мономер ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,74$, $r_{\text{МА}} = 0,54$), при сополимеризации с ММА значительно активнее был эфир ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,33$, $r_{\text{МА}} = 1,38$). В системах с участием ДМАПА образующиеся сополимеры были обогащены эфирными звеньями ($r_{\text{ДМАПА}} = 0,36$, $r_{\text{МА}} = 1,65$ и $r_{\text{ДМАПА}} = 0,25$, $r_{\text{МА}} = 0,74$).

Сополимеризация ДМАПМА с ДМА или ДА в толуоле изучалась в работе [9]. В первом случае экспериментальная кривая состава сополимеров имеет форму, характерную для коэффициентов относительных активностей $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Однако при вычислении этих коэффициентов по методу Файнмена–Росса

была получена недопустимо большая погрешность константы для ДМА ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,29 \pm 0,05$ и $r_{\text{ДМА}} = 2,54 \pm 1,25$). Авторы связали это с концентрационным эффектом – снижением активности ДМАПМА при увеличении его концентрации в мономерной смеси за счет возрастания степени амидной ассоциации. При сополимеризации ДМАПМА с ДА наблюдался аналогичный эффект.

Недавно [10] был предложен технологически перспективный метод синтеза с высоким выходом по реакции Манниха еще одного аминоксодержащего метакриламида – N-(дибутиламинометил)метакриламида (ДБАММА). Целью данной работы было определение закономерностей радикальной сополимеризации в толуоле этого мономера с додецил(мет)акрилатом и сравнение поведения двух аминоксодержащих метакрилатов (ДБАММА и ДМАПМА) в таких системах. Структурные формулы исследуемых мономеров представлены на рис. 1.

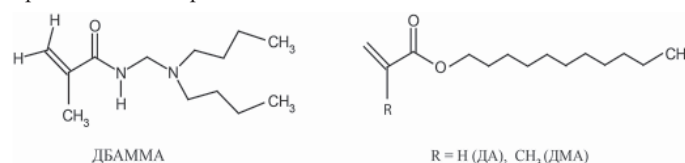


Рис. 1. Структурные формулы используемых мономеров.

Экспериментальная часть

В работе использовался ДА (чистота 96%), ДМА (чистота 96%) фирмы Sigma-Aldrich и ДБАММА (чистота 96%), синтезированный по методике, описанной в работе [10]. Сополимеризацию проводили в толуоле при суммарной концентрации мономеров

30% масс. и температуре 70°C. Начальные молярные соотношения ДБАММА:Д(М)А составляли от 90:10 до 30:70. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобис (2-метилпропионитрил) (АИБН), концентрация которого составляла 2,5 мол.% от общего содержания мономеров. Для удаления растворенного кислорода перед началом полимеризации мономерную смесь продували азотом. Концентрация мономеров контролировалась методом жидкостной хроматографии с использованием хроматографической системы Shimadzu Prominence, оснащенной рефрактометрическим и матричным детекторами, термостатом, колонкой Kromasil 100-5-C18 4,6×250 мм. В качестве элюента использовался ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин, температура колонки 55°C.

Обсуждение результатов

Известно [8, 11], что склонные к ассоциации амиды по мере повышения их концентрации в углеводородных растворах в значительно большей степени связываются между собой водородными связями. Поэтому для оценки степени влияния ассоциативных амидных взаимодействий на сополимеризацию ДБАММА с ДМА или ДА в толуоле была определена динамика изменения состава образующихся сополимеров ДБАММА–ДМА и ДБАММА–ДА с ростом конверсии при эквимольном начальном соотношении мономеров, но различных их исходных концентрациях (30 и 70% масс.) в толуоле. Заметные концентрационные эффекты при этом не проявились (в качестве примера см. рис. 2), в то время как в системах ДМАПМА–ДМА и ДМАПМА–ДА в аналогичных случаях начальный состав сополимеров изменялся более, чем на 10% мол. [9].

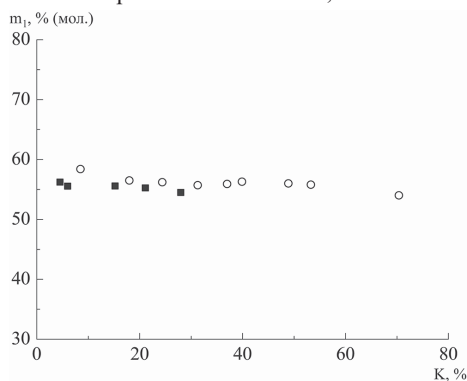


Рис. 2. Зависимость содержания аминных звеньев (m_1) от конверсии (K) для сополимеров ДБАММА–ДМА, полученных в толуоле при различной общей начальной концентрации мономеров. $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДМА}]_0 = 1:1$, $[\text{АИБН}]_0 = 2,5$ мол.%, $\Sigma[M]_0$ (мас. %): 30 (■), 70 (○).

Такое различие может быть связано с тем, что в молекулах ДБАММА через один атом углерода от амидной группы имеется объемный разветвленный дибутиламинный фрагмент. Это может создавать стерические препятствия для ассоциаций с участием амидного азота по сравнению с молекулами ДМАПМА, в которых гораздо менее объемный разветвленный диметиламинный фрагмент отделен тремя метиленовыми группами от амидной группы. Полученные данные позволяют считать, что для систем ДБАММА–ДА и ДБАММА–ДМА, в отличие от многих других систем типа (мет)акриловый амид – (мет)акриловый эфир [12, 13], закономерности сополимеризации должны достаточно строго подчиняться классической схеме Майо–Льюиса (не учитывающей ассоциативные взаимодействия с участием мономеров).

Поэтому далее для двух исследуемых пар сомономеров были определены константы сополимеризации. Для определения относительных активностей ДБАММА и ДМА или ДА были проведены эксперименты при различном мономерном составе смеси и постоянной общей концентрации мономеров в толуоле (30% масс.). На рис. 3 представлен пример кинетических зависимостей, полученных при сополимеризации ДБАММА с ДМА, на рис. 4 – при сополимеризации ДБАММА с ДА.

Константы сополимеризации ДБАММА (M_1) и ДМА или ДА (M_2) были определены двумя графическими способами (методами Файнмена–Росса и Келена–Тюдоса) с использованием экспериментальных данных по составам исходных мономерных смесей и сополимеров, образующихся при начальных конверсиях. Дифференциальное уравнение сополимеризации (1), связывающее указанные параметры, имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 \cdot M_1 + M_2}{r_2 \cdot M_2 + M_1}, \quad (1)$$

где m_1, m_2 – содержание соответствующих мономерных звеньев в сополимерах; M_1, M_2 – содержание соответствующих мономеров в исходной смеси.

Для вычисления констант сополимеризации в соответствии с методом Файнмена–Росса уравнение (1) использовалось в линеаризованной форме, которая имеет вид [14]:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \cdot \frac{f}{F^2} + r_1, \quad (2)$$

где $f = m_1/m_2$, $F = M_1/M_2$.

Для определения констант полимеризации была построена прямая в координатах

$$\frac{f-1}{F} - \frac{f}{F^2},$$

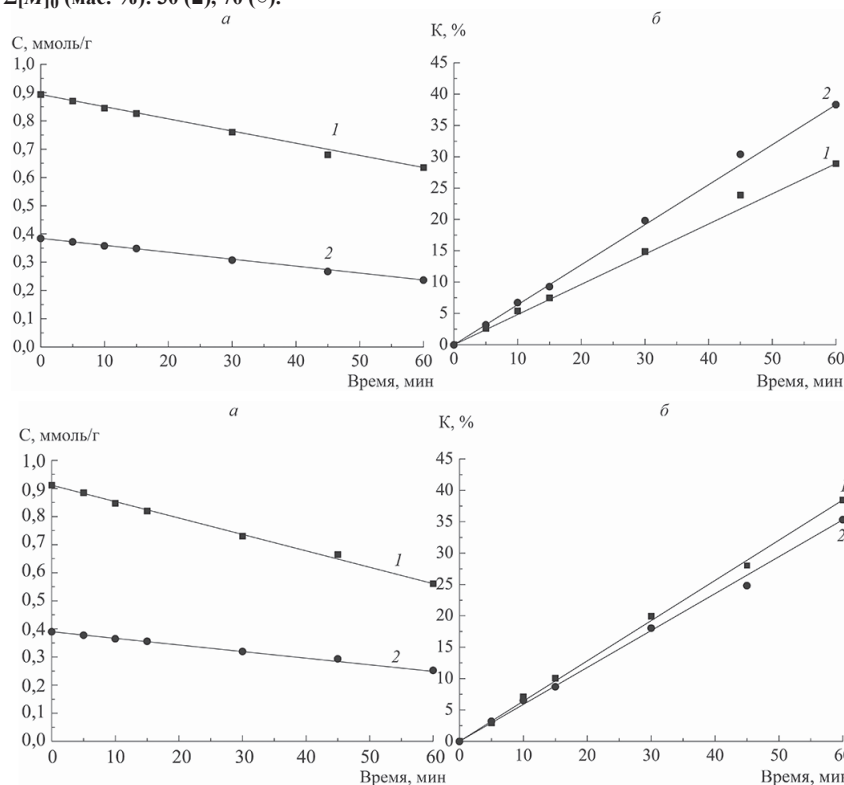


Рис. 3. Зависимость содержания мономеров (C) в реакционной смеси (а) и конверсии (K) мономеров (б) от времени при сополимеризации ДБАММА (1) и ДМА (2). $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДМА}]_0 = 0,7:0,3$.

Рис. 4. Зависимость содержания мономеров (C) в реакционной смеси (а) и конверсии (K) мономеров (б) от времени при сополимеризации ДБАММА (1) и ДА (2). $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДА}]_0 = 0,7:0,3$.

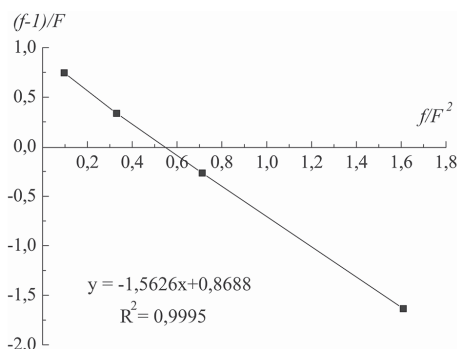
Таблица 1. Составы исходных мономерных смесей, образующихся сополимеров и параметры линейаризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДМА.

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ξ
0,899	0,101	0,884	0,116	8,918	7,648	0,745	0,096	0,599	0,804
0,699	0,301	0,641	0,359	2,325	1,783	0,337	0,330	0,183	0,544
0,503	0,497	0,422	0,578	1,013	0,731	-0,265	0,712	-0,094	0,356
0,301	0,699	0,229	0,771	0,430	0,297	-1,634	1,609	-0,321	0,196

Таблица 2. Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линейаризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДА.

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ξ
0,901	0,099	0,883	0,117	9,106	7,518	0,716	0,091	0,609	0,851
0,700	0,300	0,718	0,282	2,335	2,541	0,660	0,466	0,381	0,577
0,501	0,499	0,554	0,446	1,004	1,240	0,239	1,231	0,081	0,341
0,300	0,700	0,350	0,650	0,429	0,540	-1,073	2,933	-0,191	0,178

(рис. 5), при этом отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен r_1 , а угловой коэффициент полученной прямой соответствует значению $(-r_2)$.

**Рис. 5.** Параметры линейаризованного уравнения по методу Файнмена–Росса для сополимеризации ДБАММА и ДМА.

При расчете констант сополимеризации методом Келена–Тьюдоша уравнение (2) приводится к следующему виду [15]:

$$\eta = r_1 \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \xi), \quad (3)$$

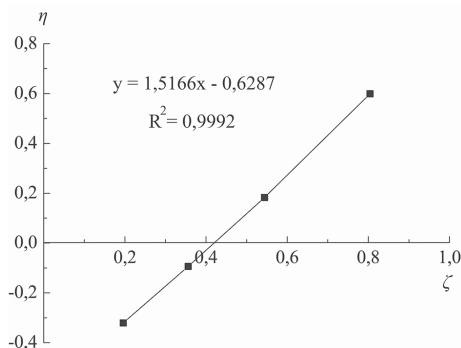
где

$$\eta = \frac{F \cdot (f - 1)}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (4)$$

$$\xi = \frac{F^2}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (5)$$

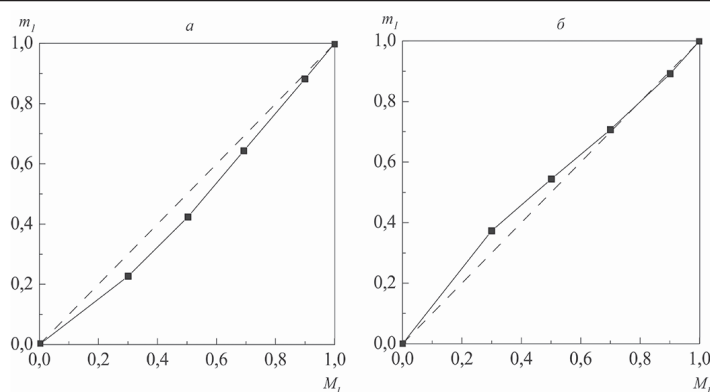
$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\min}} \cdot \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\max}}, \quad (6)$$

Для определения констант сополимеризации была построена прямая в координатах η – ξ (рис. 6), при этом константа r_1 определена как величина η при $\xi = 1$, а r_2 – как произведение $(-\alpha)$ на величину η при $\xi = 0$.

**Рис. 6.** Параметры линейаризованного уравнения по методу Келена–Тьюдоша для сополимеризации ДБАММА и ДМА.

В таблицах 1 и 2 представлены данные по составам исходных мономерных смесей, составам сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10%), а также параметры линейаризованных уравнений (2) и (3) для обеих исследованных полимеризационных систем.

На основе полученных данных были построены диаграммы составов сополимеров ДБАММА–Д(М)А (рис. 7).

**Рис. 7.** Зависимость мгновенного начального содержания амидных звеньев (m_1) от состава мономерной смеси при сополимеризации ДБАММА с ДДМА (а) или ДДА (б) в толуоле. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.

Вычисленные двумя разными методами (Файнмена–Росса и Келена–Тьюдоша) значения констант сополимеризации для пар ДБАММА–ДМА и ДБАММА–ДА приведены в таблице 3. В обоих случаях значения констант сополимеризации, определенные разными методами, оказались достаточно близки, а найденные по значениям констант расчетные составы сополимеров хорошо соответствовали экспериментальным данным.

Таблица 3. Значения констант сополимеризации ДБАММА (M_1) и Д(М)А (M_2), определенных разными методами.

M_2	Метод определения	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ДДМА	Метод Файнмена–Росса	0,87±0,01	1,56±0,01	1,36
	Метод Келена–Тьюдоша	0,89±0,01	1,60±0,01	1,42
ДДА	Метод Файнмена–Росса	0,90±0,11	0,64±0,15	0,58
	Метод Келена–Тьюдоша	0,80±0,03	0,53±0,08	0,43

При сополимеризации аминокотида с ДМА образующийся сополимер обогащен звеньями метакрилового эфира при любом составе мономерной смеси, а произведение $r_1 \cdot r_2 > 1$ указывает на тенденцию к формированию блоков более активного сомономера вдоль полимерной цепи. В паре ДБАММА–ДА несколько более активным сомономером является амид, а произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 < 1$, что свидетельствует об образовании статистического сополимера с выраженной тенденцией к чередованию звеньев.

Таким образом, при сополимеризации ДА и ДМА с ДБАММА, в отличие от вариантов использования другого аминокотида – ДМАПМА, амидная ассоциация не оказывает заметного влияния на относительные активности сомономеров. Поэтому определенные константы сополимеризации могут быть использованы для адекватного расчета составов сополимеров, образующихся при различных исходных соотношениях мономеров и достигаемых конверсиях. Высокая реакционная способность нового гидро-

фобного катионного мономера ДБАММА позволяет получать на его основе органорастворимые аминоксодержащие сополимеры с додецил(мет)акрилатом, которые могут иметь практические перспективы.

Благодарности

Исследования проведены в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

Литература

1. Пат. 6323164 США. Dispersant (meth) acrylate copolymers having excellent low temperature properties / G.P. Liesen, S. Srinivasan; Ethyl Corporation (Richmond, VA); заявл. 01.01.2000; опубл. 27.11.2001.
2. Пат. 20020086965 США. Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions / M.R. Sivik, C.P. Bryant; заявл. 23.01.2000; опубл. 04.07.2002.
3. Forster, R.E. Hydrophobically modified polyacrylamide block copolymers for fast, high-resolution DNA sequencing in microfluidic chips / R.E. Forster, T.N. Chiesl, C. P. Fredlake // Electrophoresis. – 2008. – Vol. 29, N 23. – P. 4669–4676.
4. Yahaya, G.O. Solution behavior of hydrophobically associating watersoluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide / G.O. Yahaya, A.A. Ahdab, S.A. Ali et al. // Polym. – 2001. – Vol. 42, N 8. – P. 3363–3372.
5. Zou, W. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AMNaAA-C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal / W. Zou, L. Gong, J. Huang // Miner. Eng. – 2019. – Vol. 142. – P. 105887.
6. Пат. 9777098 США. Polyalkyl (meth) acrylate for improving lubricating oil properties / Eisenberg B., Janssen D., Suchert E., Stihulka M.K., Voigt L.; Evonik Oil Additives GmbH; заявл. 27.06.2011; опубл. 03.10.2017.
7. Пат. 6323164 США. Dispersant (meth) acrylate copolymers having excellent low temperature properties / Liesen G., Srinivasan S.; Ethyl Corporation; заявл. 01.11.2000; опубл. 27.11.2011.
8. Si, K. Radical Copolymerization of N-[(3-Dimethylamino)propyl] Acrylamide (or Methacrylamide) with Methyl Acrylate (or Methacrylate) / K. Si, K.Y. Qiu // J. Macromol. Sci. Pure Appl. – 1995. – Vol. 32, N 8. – P. 1139–1148.
9. Kazantsev, O.A. Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, A.P. Sivokhin, et al. // J Polym. Res. – 2014. – Vol. 21. – P. 353–358.
10. Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide by Mannich reaction under mild conditions with high yield / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova, et al. // React. Chem. Eng. – 2020. – N5. – P. 1791–1797.
11. Lopez, D. Effect of thermal treatment and radiation on (N,Ndimethylaminopropyl)acrylamide copolymers in the solid state / D. Lopez, P. Plata, G. Burillo // Radiat. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 47, N 2. – P. 251–256.
12. Каморин, Д.М. Особенности мономерной ассоциации высших N-алкилакриламидов и алкилакрилатов в толуоле / Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, М.С. Румянцев и др. // Пластические массы. – 2017. – №11–12. – С. 22–26.
13. Sivokhin, A.P. Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition / A.P. Sivokhin, S.I. Kamorina, M. Romyantsev, et. al. // J. Polym. Res. – 2016. – Vol. 23, N5. – P. 1–8.
14. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // Journal of Polymer Science. – 1950. – Vol. 5, N2. – P. 259–262.
15. Kelen, T. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method / T. Kelen, F. Tudos // J. Macromol. Sci. Chem. – 1975. – Vol. 9, N1. – P. 1–27.

Перспективы получения фенолформальдегидных смол

Prospects for obtaining phenol-formaldehyde oligomers

А.П. АЛИЕВА

A.P. ALIEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Institute of Petrochemical Processes named after acad. Yu. G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan
amenzer@mail.ru

В статье приведен обзор исследований последних лет в области разработки новых способов синтеза и применения фенолформальдегидных олигомеров. Обоснована перспективность проведения научных работ в данном направлении, связанная с доступностью сырьевых ресурсов, технологическим и прикладным аспектами. Выявлены основные области применения фенольных смол. Особое внимание уделено покрытиям, клеящим, связующим материалам, а также углеродным пеноматериалам на их основе. Описаны новые способы модификации фенолформальдегидных олигомеров, а также новые составы модифицирующих агентов для целенаправленного изменения комплекса их свойств.

Ключевые слова: фенол, формальдегид, фенолформальдегидные олигомеры, химическая модификация, покрытия, резольные смолы, новолачные смолы

The article provides an overview of recent studies in the development of new methods for the synthesis and use of phenol-formaldehyde oligomers. Prospects for carrying out scientific work in this direction, associated with the availability of raw materials, technological and applied aspects, have been substantiated. The main areas of application of phenolic resins have been identified. Special attention is paid to coatings, adhesives, binders, as well as carbon foams based on them. New methods for the modification of phenol-formaldehyde oligomers are described, as well as new compositions of modifying agents for the purposeful change in the complex of their properties.

Keywords: phenol, formaldehyde, phenol-formaldehyde oligomers, chemical modification, coatings, resole resins, novolac resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-22-26

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) – продукты поликонденсации фенольных соединений с формальдегидом – занимают весомое место в общем объеме мирового производства синтетических смол. Являясь одним из первых синтетических полимерных материалов, они представляют ценность во многих областях народного хозяйства по сей день. Развитие производства во многих странах связано с постоянно растущим спросом со стороны потребляющих отраслей. С другой стороны, ФФС обладают низкой стоимостью, отличаются наличием доступных источников природного сырья, простотой технологии получения, возможностью модификации с целью управления теми или иными свойствами и имеют широкий ассортимент эксплуатационных назначений.

Согласно данным SRİ Consulting, мировое производство ФФС в 2014 году составило около 5 млн тонн. Основным сектором потребления – до 35% производимой продукции – является деревообрабатывающая промышленность: производство фанеры, ДВП, ДСП, OSB и других древесных материалов. Практически аналогичный спрос существует в производстве литевых изделий, теплоизоляционных материалов и слоистых пластиков. На долю вышеперечисленных областей приходится 14, 13 и 12% производства ФФС соответственно [1]. ФФС также являются ценным продуктом для получения лакокрасочных материалов, абразивов, фрикционных изделий, клеевых составов, пенопластов, покрытий различного назначения, связующих для наполнителей и т.д.

В России, одной из лидирующих стран мира по производству ФФС, объем выпускаемой продукции за пять лет вырос в 1,6 раза и составил 1,47 млн тонн в 2014 году. Несмотря на функционирование свыше 20 предприятий в РФ с достаточно высокой мощностью, потребность частично компенсируется за счёт импорта продукции.

По данным 2015 года, во всем мире около 30% производимого фенола и 16% формальдегида применяется для производства ФФС. В связи с вышеизложенным, исследования в области синтеза и применения ФФС представляют теоретический и практический

интерес. Разрабатываются новые методы получения, испытываются новые составы модифицирующих агентов, предлагаются области применения, соответствующие нынешнему состоянию развития науки и техники.

Основной задачей при синтезе фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) является использование дешевого сырья, к примеру, фенольной фракции на базе отходов коксохимического производства [2] (в 35–40 раз дешевле синтетического фенола), достижение минимального содержания исходных компонентов, а также снижение выделения последних при эксплуатации. В работе [3] описывается изготовление нескольких поколений современной смолы холодного отверждения, где при реализации процесса в качестве фундаментальных основ рассматривались:

- точное определение и расчёт кинетики реакции при конденсации фенолорезола. Для этого было установлено влияние различных параметров конденсации, таких как молярное соотношение фенола и формальдегида, тип и количество катализатора, а также время конденсации и температура;
- точное определение молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения;
- выбор растворителя, отказ от ароматических растворителей.

Предлагаемые смолы рекомендованы для применения в литейном производстве, содержание свободного фенола и свободного формальдегида – $< 2,8\%$ и $< 0,8\%$ соответственно, расход аминного катализатора снижен на 30–40%.

Для предотвращения эмиссии формальдегида предложена замена последнего другими альдегидами, например, 4-гидроксибензальдегидом, ванилином – ароматическими альдегидными прекурсорами на био-основе. Они позволяют получить ФС с улучшенными термическими свойствами в сравнении с обычными ФФС и не содержащие свободный формальдегид [4]. Процесс проводится в две стадии. Известны аналогичные исследования [5] по использованию биоресурсов, в частности лигнина, но для

замены фенольного компонента. При этом с целью повышения функциональности выделенный из производства биоэтанола лигнин подвержен деполимеризации. Методами эксклюзивной хроматографии, Фурье ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии изучены структурные изменения, а также реакционность по отношению к формальдегиду. Выявлена высокая реакционная способность при деполимеризации лигнина при более суровых условиях, таким образом, он предложен в качестве эффективного заменителя фенола при синтезе ФФС.

ФФО с низким содержанием свободного фенола получены этерификацией бензиламинсодержащего ФФО [6], гибридного ФФО на основе резолов и новолаков *n*-бутиловым спиртом в двух стадиях [7], а также модификацией азотсодержащих ФФО эндометилентрагидрофталевым ангидридом [8]. В результате модификации не только в несколько раз снизилось содержание свободного фенола, но и достигнута высокая стабильность ФФО при хранении [6, 7], что является немаловажной характеристикой ФС. Исследование химических превращений, происходящих в отверждённых новолачных и резольных смолах, физическими методами выявило меньшую стабильность при хранении смеси последних в сравнении с каждым по отдельности [9], при этом существенные изменения происходят больше в объеме, чем на поверхности. С целью достижения высокой стабильности и предотвращения выделения формальдегида в резольных ФФС использован древесный уголь, имеющий высокую пористость и большую площадь поверхности [10]. Введением древесного угля содержание свободного формальдегида уменьшено почти до 0%, к тому же улучшены механические, а также термические свойства образцов. В другой работе [11] описано использование наночастиц рутения, стабилизированных в ионной жидкости – 1-этил-3-метилимидазолиний ацетат, в качестве катализатора для лёгкой гидрообработки ФО при 100°C в течение 6 часов с целью повышения стабильности. Гидрообработка привела к повышению термической стабильности в три раза, что определялось индексом старения и уменьшением функциональности.

Широкий спектр прикладных свойств ФФС определяется их высокой реакционной способностью, наличием функциональных групп и центров (гидроксильных, метилольных, подвижных атомов водорода в фенольном ядре и т.д.), а также возможностью аналогичных превращений и модификаций органическими и неорганическими соединениями. Список модифицирующих агентов достаточно большой и охватывает почти все классы органических соединений. Различные модификаторы, а также новые способы модификации придают ФФО определённые физико-химические и эксплуатационные свойства. В качестве модификаторов ФФО использованы алкоксиды кремния [12], карборан [13], азот и кремнийсодержащие соединения N-[(3-триметоксисилилпропил)этилендиамин, 3-триэтоксисилилпропиламин, 3-аминопропил(триалкокси)силаны [14–15], азотсодержащие соединения [16–22], фулфуролацетоновый мономер [23] и т.д. В результате получены ФФО с улучшенными физико-химическими [12], термическими [13, 15], вязкостными [23] свойствами. Сульфированием резольных ФФО, модифицированных бензогуанином и ацетамидом, получены сульфокатиониты, изучены их основные свойства [19]. Предложены антикоррозионные составы [22] на основе модифицированных циклогексиламином ФФО.

Исследован процесс двухстадийного синтеза [18] моноалкил(C₈–C₁₂) ФФО, привитых с природными триглицеридами в составе растительных масел (в основном соевого, льняного), изучены структура олигомеров и механизм процесса. Получены высокоэффективные плёнообразующие материалы горячего отверждения с высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к статическому воздействию агрессивных сред [24, 25]. Отверждённые при 160°C в течение 60–90 минут покрытия обладают адгезией 1 балл, эластичностью по ШГ-1 – 1 мм, прочностью на удар – 50 см, твёрдостью по М-3 – 0,5–0,85 уе. Стойкость покрытий в щелочных и соляных, а также в 3–5%-ных кислотных растворах позволяет рекомендовать их как защитные покрытия на металлическом оборудовании, эксплуатируемом в условиях подобных агрессивных сред.

Следует отметить, что использование ФФО в отдельности, а также в составе композиций в качестве плёнообразующих материалов различного назначения является одной из широких обла-

стей применения [26]. Наличие в составе макромолекул полярных функциональных групп, способствующих высокой адгезии на поверхность металла, определяет их свойства как защитных и антикоррозионных покрытий. Дисперсии ФС получают термической обработкой с высыхающими маслами в присутствии диспергатора. Плёнки таких лаков обладают исключительной прочностью, водостойкостью и щелочестойкостью. Их применяют самостоятельно, а также в смеси с алкидными смолами или масляными лаками для сокращения времени сушки, улучшения их стойкости к химическим воздействиям и водостойкости. Серия дисперсионных смол ВК, выпускаемая Bakelite Co., Div. Union Carbide and Carbon Corp., представляет собой типичную группу подобных составов.

В некоторых исследованиях для усиления защитного эффекта осуществлена модификация ФФО, например, пропаргиловыми бромэфирами [27], тиокарбамидами [28], бензогуанином [29], имидазолинами [30, 31], амидами [32, 33] и т.д. Описан синтез фенолформальдегидных микрокапсул [34] введением льняного масла *in-situ* полимеризацией и применение их в составе полиуретановых красок. При этом трещины в лакокрасочных плёнках успешно восстанавливаются путём высвобождения льняного масла из микрокапсул, разорванных при механическом воздействии.

Множество работ, опубликованных в последние годы, указывают на актуальность исследований по разработке эпокси-фенольных композиционных составов для покрытий [35–43]. Обладая высокими эксплуатационными свойствами, они предлагаются в качестве защитных покрытий во многих областях народного хозяйства. Изучено [37] влияние стехиометрических соотношений на их физико-химические, термомеханические и морфологические свойства. Антикоррозионные покрытия на основе ФФО и эпоксидных смол предложены [38] для защиты как внешней, так и внутренней поверхности нефтепромыслового и нефтехимического оборудования вследствие устойчивости к агрессивным средам и дешевизны. Известны работы, где для получения эпокси-фенольных композиционных покрытий использованы ФФО на основе природных фенольных соединений, таких как карданол [40], лигнин [41], в некоторых композициях добавлена природная смола шеллак [42]. Среди них есть представляющие практическую ценность составы, рекомендованные в качестве антикоррозионных покрытий для стали в морской среде [40].

ФФО также эффективны в качестве составных компонентов клеевых композиций [43–46]. В одном случае они получены [43] на основе олигомеров, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда, в другом случае [44] – сополимеризацией ФФО с мочевиноформальдегидным олигомером, в третьем [45] – токсичный фенол частично заменён таннином на био-основе и т.д. Подобные клеевые композиции в основном предлагаются в качестве связующих для древесных материалов [47–48].

Представляют интерес работы [49] по разработке композиционных материалов на основе резольных ФФО, модифицированных полиамидом и армированных комбинацией органических и неорганических волокнистых наполнителей. Полимерные композиты характеризуются ударной прочностью по Шарпи до 250 кДж/м², пределом прочности при статическом изгибе до 468 МПа, пределом прочности при сжатии до 178 МПа, термической стабильностью по Мартенсу до 300°C, коэффициентом трения до 0,12 и т.д. Они могут быть использованы для изготовления изделий, предназначенных для антифрикционных и конструкционных целей.

Украинскими учёными разработаны [12, 50–51] периклазово-углеродные огнеупорные композиции с применением модифицированных ФФС. При этом модификация ФС алкоксидом кремния намного повышает стойкость материалов к окислению, улучшая эксплуатационные характеристики. Введение наночастиц различной основы, к примеру, реакционноспособных смол или наноглины марки Cloisite 30В в матрицу резольных ФФС в разных процентных содержаниях намного повышает механические свойства материала благодаря химическому взаимодействию смолы с бакелитовой матрицей или полярных функциональных групп [52] наноглины с ФФС. В исследованиях использованы современные методы анализа, такие как рентгено-структурный анализ, трансмиссионная электронная микроскопия и т.д. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено повышение термической стабильности

в сравнении с ФФС основой на 10–20%. В другой работе [53] с целью получения нананокмполитов взяты наполнители – сажа, бентонит, модифицированный монтмориллонит, и результаты выявили преимущество сажи для повышения термостойкости ФФ матрицы резольного типа.

Анализ литературных источников свидетельствует о перспективности получения углеродных пеноматериалов и мембран на основе ФФС [54–59]. Выявлено, что смоляное покрытие повышает удельную прочность и прочность на удар углеродных пеноматериалов, не влияя на их клеточную структуру, теплопроводность и огнестойкость [54], а углеродные мембраны, полученные из ФФС [55] вакуумной обработкой и обугливанием в инертной атмосфере, обладают эффективной поглощающей способностью. Время вакуумной обработки играет важную роль в формировании мембранных структур, к примеру, при увеличении времени вакуума до 1200 секунд объём пор и площадь поверхности увеличились от 0,81 см³ и 834 м²/г до 2,2 см³ и 1910 м²/г соответственно.

В другой работе [56] пористые углеродные материалы получены из смеси ФФО с фурфуроловым спиртом, где смола является углеродным прекурсором. Изучено влияние массового соотношения компонентов на структуру пор, при 0:10 до 3:7 получена сшитая углеродная сеть. Увеличением содержания фурфуролового спирта интервал размера пор расширяется и в обугленном монолите меняется от 11,8 до 127,7 нм.

Получены углеродные пеноматериалы [57] для водно-масляного разделения с использованием лигнин-ФФС в качестве источника углерода и полиуретана в качестве основы. Лигнин был экстрагирован из осоковой травы и на 25% заменил фенол при получении лигнин-ФФС в щелочной среде. Углеродные пеноматериалы продемонстрировали уникальные свойства, такие как открытые макропоры, низкая объёмная плотность, хорошая водоотталкивающая способность, эффективность маслопоглощения. Их поглощающая способность от 12 до 41 раз превышает свою массу для широкого ряда масел и органических растворителей. Пеноматериалы могут быть обработаны непосредственно сжиганием масла в их порах, при этом поглощающая способность превышает 83% после 10 циклов испытаний. Это указывает на эффективность углеродных пеноматериалов в качестве масляных сорбентов с хорошей рециркуляцией.

Возможность получения мембран исследована в статье [58], где углеродно-алюминиевые молекулярные сита получены из ФФС, наполненной наночастицами бемита одновременным окунанием–сушкой и обугливанием. Пористый α -Al погружается в раствор N-метил-2-пирролидона, содержащего новолачную ФФС, наполненную бемитом, с последующей сушкой при 100°C и обугливанием при 500°C в атмосфере азота. Структура, морфология и свойства определены сканирующей электронной микроскопией, рентген-дифракционным методом, термогравиметрическим анализом, адсорбцией CO₂ и т.д. Полученные углеродные мембраны имеют микропористую структуру и хорошие газоразделительные свойства. Оценен эффект старения после воздействия на мембраны воздуха. Проницаемость газов увеличивается термической обработкой в среде азота.

Метод получения пористого кремний-углеродного керамического материала из хорошо диспергированной SiO₂–C системы искровым плазменным спеканием при температуре <1800°C описан в исследованиях [59], где она получена гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода ФФС с последующей сушкой и термической обработкой в инертной атмосфере при 850°C. Плотность образцов находится в интервале 1,43–1,84 г/см³ в зависимости от экспериментальных условий, расчётная пористость около 42–55%. Прочность на сжатие измерялась в пределах 94–279 МПа. Изучены микроструктура и объёмное распределение пор (рентген-компьютерной микротомографией, а также изменения в потоке воздуха при температуре до 1400°C).

Как видно из информационного обзора литературных источников, исследования в направлении синтеза новых составов и разработки новых методов получения ФФО представляют научную и практическую значимость. Они предлагают широкий спектр областей применения защитных покрытий, связующих, клеевых составов, а также пористых структур с высокими эксплуатационными

свойствами. Научный интерес к исследованиям в области синтеза и применения новых составов ФФС определяет их перспективность и способствует успешному развитию данного направления.

Литература

1. Ашпина О. Формальдегид, смола, фанера // Химический журнал. 2016. №3. с. 24–30.
2. Павлович Л.Б., Соловьева Н.Ю. Разработка новых полимерных материалов на базе отходов коксохимического производства // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2016. – №1(15). – с. 35–39.
3. Писменос А.К., Эдер Г., Сипос М.М. Смолы холодного отверждения с незначительным выделением вредных веществ и запаха (Cold-box) – абсолютно не имеющие ароматических растворителей // Литьё и металлургия. – 2011. – №2(60). – с. 23–31.
4. Foyer B., Chanfi H., Boutevin B., Caillol S., David G. New method for the synthesis of formaldehyde-free phenolic resins from lignin-based aldehyde precursors // European Polymer Journal. – 2016. – V. 74. – p. 296–309.
5. Lorente E., Torras C., Berrueto C., Salvado J. Transformation of lignin from bioethanol production for phenol substitution in resins // Wood Science and Technology. – 2017. – V.51. – №5. – p. 1–17.
6. Амирасланова М.Н., Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Ахмедов С.М., Салаева Х.А., Рустамов Р.А. // Патент № 20000124 (2001) Азербайджан.
7. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Ахмедов С.М., Амирасланова М.Н., Рустамов Р.А., Рзаев А.Х., Челебиев Ч.А. // Патент №20040171 (2004) Азербайджан.
8. Амирасланова М.Н. Получение новых гибридных фенолформальдегидных олигомеров и их этерификация *n*-бутанолом // Аз. Нефтяное Хозяйство. – 2009. – № 5. – с. 50–53.
9. Strzemiecka B., Zieba-Palus J., Voelkel A., Lachowicz T., Socha E. Examination of the chemical changes in cured phenol-formaldehyde resins during storage // Journal of Chromatography A. – 2016. – V.1441. – p. 106–115.
10. Resmi V.C., Narayanankutty S.K. Effect of charcoal on formaldehyde emission, mechanical, thermal and dynamic properties of resol resin // International Journal of Plastics Technology. – 2017. – V. 21. – №1. – p. 1–15.
11. Kim K.H., Brown R.C., Daugaard T., Tivol W.F., Auer M., Simmons B. Effect of charcoal on formaldehyde emission, mechanical, thermal and dynamic properties of resol resin // ChemSusChem. – 2017. – V.10. – №5. – p. 884–893.
12. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V., Brazhnik D.A., Angolenko L.A., Permyakov Y.V., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nano-reinforced PC-refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 2. Modification of phenol-formaldehyde resins with silicon alkoxide sols // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V. 57. – №6. – p. 605–608.
13. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Термическая устойчивость карбо-рансодержащих клеящих систем на основе феноло-формальдегидных олигомеров // Клеи. Герметики, технологии. – 2017. – №7. – с. 2–6.
14. Nour M.A., Elmorsy S.S., Saltout R.B., El-Gendy A.A. Fire behavior of HDPE composite based on modified clay with phenol-formaldehyde-silane resin // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2017. – V. 42. – №1. – p. 153–162.
15. Sokolik V.N., Gizatullin S.F., Raigorodskii I.M., Kopylov V.M., Salikhov T.R. Synthesis and studies of benzoxazinesiloxanes // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – V. 65. – №4. – p. 1027–1033.
16. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Юсубов Ф.Ф. Модификация фенолформальдегидных олигомеров N-метиланилином // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – №2–1. – с. 53–56.
17. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы. – 2015. – №3–4. – с. 18–23.
18. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Исаева П.Э., Алиева Ш.Р., Касумзаде Э.А., Ахмедбекова С.Ф., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Синтез азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров, привитых с растительными маслами // Пластические массы. – 2017. – №3–4. – с. 28–31.

19. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Сульфирование азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2011. – №8. – с. 23–25.
20. Абдинова А.Б., Ахмедова З.И. Химическая модификация *n*-третоктил фенолформальдегидного олигомера N, N' - дифенилгуанидином // Известия Бакинского Гос. Университета. – 2011. – №1. – с. 53–55.
21. Амиров Ф.А. Разработка композиций на основе модифицированных функциональных олигомеров и олигомерно-эластомерных смесей. Дисс. на соиск... доктора технических наук. Баку. – 2013. – 282 с.
22. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусско В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексилана // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2015. Т.18. – №18. – с.65–67.
23. Ugryumov S.A. A study of the viscosity of phenol-formaldehyde resin modified with furfural-acetone monomer FA // Polymer Science, Series D. – 2017. – V.10. – №2. – p. 99–102.
24. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Дж., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Касумзаде Э.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Коррозия, материалы, защита. – 2016. – №10. – с.37–42.
25. Патент № İ 2016 0067 (2016). Азербайджан.
26. Справочник химика, 21. с. 207–208.
27. Караев С.Ф., Билалов Я.М., Наибова Т.М., Талыбов Г.М., Нуриева У.Г. Полимерные покрытия на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргиловыми бромэфирами // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46. – №4. – с. 393–397.
28. Амиров Ф.А. Создание модифицированного эпоксиноволачного композиционного материала // Мир нефтепродуктов. – 2013. – №8. – с. 20–24.
29. Amiraslanova M.N. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers // Материалы 4-ой научно-практической конференции с международным участием на тему "Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья". г. Уфа. – 2017. – с. 14–20.
30. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imizadolines // Book of Abstracts of the 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Skopje, Macedonia, October, 2016). – V. II. – p. 247.
31. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств моноалкил(C₈–C₁₂)фенол формальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидоaminaми на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №9. – с. 8–12.
32. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Ахмедбекова С.Ф., Азизбейли Э.И., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Изучение структуры и механизма реакции получения моноалкил(C₈–C₁₂) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидоaminaми методом ИК-спектроскопии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №8. – с. 18–25.
33. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Alieva Sh.R. Obtaining of monoalkyl (C₈–C₁₂) phenolformaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines // 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics». 17–19 July, 2017. (THERMAM 2017). – p.19.
34. Jadhav R.S., Mane V., Bagle A.V., Hundiware D.G., Mahulikar P.P., Waghuo G. Synthesis of multicore phenolformaldehyde microcapsules and their application in polyurethane paint formulation for self-heating anticorrosive coating // International Journal of Industrial Chemistry. – 2013. – V. 4. – №1. – p. 1–9.
35. Еселев А.Д., Бобылёв В.А.. История создания и развития эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – №4. – с. 2–7.
36. Наибова Т.М., Алиева З.Н., Аббасова К.Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – №11. – с.34–37.
37. Das A., Sarkhel G. Effect of stoichiometric ratios for synthesized epoxy phenolic novolac (EPN) resins on their physicochemical, thermomechanical and morphological properties // Pigment and Resin Technology. – 2016. – V.45. – p. 265–279.
38. Zagidullin R.N., Zagidullin S.N., Yamaleev R.F., Gilmudtinov A.T. Compositions for corrosion protection of chemical, petrochemical, and oil- and gas-equipment and pipelines // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – V. 51. – №5. – p. 438–442.
39. Roose P., Herssens A., Lardot T., Ziegler P., Etz O., Bontinck D. Network characterization of phenolic-based coatings // Reactive and Functional Polymers. – 2017.
40. Atta A.M., Al-Hodan H.A., Hameed R.S.A., Ezzat A.O. Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V. 111. – №10. – p. 283–293.
41. Zhao M., Jing J., Zhu Y., Yang X., Wang X., Wang Z. Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – V.64. – №1. – p. 163–167.
42. Ansari M.F., Sarkhel G. Improving coating properties of shellac-epoxidised-novolac blends with melamine formaldehyde resin // Pigment and Resin Technology. – 2017. – V. 46. – №2. – p. 92–99.
43. Наибова Т.М., Мамедова А.А., Гаибова Н.М. Клеевые композиции на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда // Энциклопедия инженера-химика. – 2014. – №8. – с. 28–30.
44. Hoong Y.B., Pizzi A., Luqman Ch.A., Harun J. Phenol-urea-formaldehyde resin co-polymer synthesis and its influence on Elaeis palm trunk plywood mechanical performance evaluated by ¹³C NMR and MALDI-TOF mass spectrometry // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2015. – V.63. – №8. – p. 117–123.
45. Li Ch., Zhang Y., Yang H., Zhao B., Zhang W., Li J. Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol-formaldehyde adhesive modified with tannin and urea // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – V.66. – №3. – p. 26–32.
46. Han Q., Li D., Li X., Peng X., Zhang D. Preparing phenolic resins using pulping spent liquor // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2017. – V.77. – №6. – p. 72–77.
47. Ang A.F., Ashaari Z., Bakar E.S. Possibility of enhancing the dimensional stability of jelutong (Dyera costulata) wood using glyoxalated alkali lignin-phenolic resin as bulking agent // European Journal of Wood and Wood Products. – 2017. – V.75. – №1. – p. 1–14.
48. Kielmann B.C., Butter K., Mai C. Modification of wood with formulations of phenolic resin and iron-tannin-complexes to improve material properties and expand colour variety // European Journal of Wood and Wood Products. – 2017. – V. 75. – №2, p. 1–9.
49. Burmistr M.V., Boiko V.S., Lipko E.O., Gerasimenko K.O., Gomza Yu.P., Vesnin R.L., Chernyayev A.V., Ananchenko B.A., Kovachenko V.L. Antifriction and construction materials based on modified phenol-formaldehyde resins reinforced with mineral and synthetic fibrous fillers // Mechanics of Composite Materials. – 2014. – V. 50. – №2. – p. 213–222.
50. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V., Brazhnik D.A., Angolenko L.A., Starolat E.E., Rudenko L.V., Permyakov Yu.V., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nano-reinforced PC-refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 1. Modification of phenolformaldehyde resins with silicon alkoxides // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V.57. – №5. – p. 479–483.
51. Semchenko G.D., Shuteeva I.Yu., Povshuk V.V., Rozhko I.N., Borisenko O.N., Angolenko L.A., Starolat E.E., Shmygarev Yu.M., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nanostructured PC refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 3. The mechanism of formation of organic-inorganic complexes at low-temperature synthesis of nanoparticles of additional antioxidants and their efficiency // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V.58. – №1. – p. 39–45.

52. Solyman W.S.E., Nagiub H.M., Alian N.A., Shaker N.O., Kandil U.F. Synthesis and characterization of phenol/formaldehyde nanocomposites: Studying the effect of incorporating reactive rubber nanoparticles or Cloisite-30B nanoclay on the mechanical properties, morphology and thermal stability // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2017. – V.10. – №1. – p.72–79.
53. Asaro L., D'Amico D.A., Alvarez V.A., Rodriguez E.S., Manfredi L.B. Impact of different nanoparticles on the thermal degradation kinetics of phenolic resin nanocomposites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – V. 128. – №3. – p. 1463–1478.
54. Pradhan S.K., Narasimman R., Vijayan S., Prabhakaran K. Phenol-formaldehyde coating to improve the debris formation resistance of carbon foam // *Materials Letters*. – 2014. – V.136. – №23. – p. 99–102.
55. Abd Jalil S.N., Wang D.K., Yacou C., Motuzas J., Smart S., da Costa J.C.D. Vacuum-assisted tailoring of pore structures of phenolic resin derived carbon membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V.525. – №5. – p. 240–248.
56. Zhang Yu., Yuan Zh., Zhou Yu. Effect of furfural alcohol/phenol-formaldehyde resin mass ratio on the properties of porous carbon // *Journal of Material Letters*. – 2013. – V.109. – №20. – p. 124–126.
57. Qu J., Han Q., Gao F., Qiu J. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation // *New Carbon Materials*. – 2017. – V.32. – №1. – p. 86–91.
58. Tanco M.A.L., Tanaka D.A.P., Rodrigues S.C., Texeira M., Mendes A. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part 1: Preparation, characterization and gas permeation studies // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V.40. – №16. – p. 5653–663.
59. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O., Golub A.V., Mayorov V.Yu., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of porous SiC-ceramics by sol-gel and spark plasma sintering // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – V.82. – №3. – p. 748–759.

Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 2.

Calculation of polymer properties by chemical structure and composition. Part 2.

Г.А. ЛУЩЕЙКИН, С.А. ТЮРИНА

G.A. LUSHHEJKIN, S.A. TYURINA

РТУ МИРЭА, Россия, Москва

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

mgupi.tyurina@mail.ru

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

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

The article presents methods for calculating and assessment the physical and mechanical characteristics of such a class of polymers as polyolefins by their chemical structure and composition in the entire possible range of application temperatures and frequencies based on model concepts.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-27-29

Введение

В первой части статьи нами была подробно описана методика расчета отдельных характеристик полимеров по химическому строению в различном диапазоне температур и частот [1]. Среди описанных характеристик были физические, механические, электрические и теплофизические характеристики [2, 3, 4, 5, 6, 7]. В данной работе приводятся методики расчета свойств такого класса полимеров как полиолефины, исходя из химического строения полимеров и используя модельные представления. Полиолефины нашли широчайшее применение в промышленности, поэтому расчет их свойств представляется крайне важным.

Цель работы

Целью работы являлось описание методов расчета характеристик полиолефинов – плотности, механических, электрических и теплофизических параметров при различных температурах. Расчеты и оценки проведены по химическому строению и составу полимеров на основе модельных представлений.

Моделирование параметров полиолефинов

Полиолефины представляют собой обширный класс термопластов, нашедший широчайшее применение. Яркими представите-

лями данной группы полимеров являются полиэтилены (ПЭНП, ПЭВП), полипропилен, полибутилен и многие другие.

Структурные химические формулы мономерных звеньев полиолефинов:

Полиэтилен ПЭ (ПЭ низкой плотности ПЭНП и ПЭ высокой плотности ПЭВП) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Полипропилен ПП $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

Расчет плотности полиолефинов

Расчет плотности полимеров возможно осуществить, используя метод аддитивности вкладов отдельных фрагментов в молекулярный объем

$$V = \sum V_i \quad (1)$$

и вкладов в молекулярную массу

$$M = \sum M_i \quad (2)$$

Плотность полимеров равна

$$\rho = M/V \quad (3)$$

Расчет механических свойств полиолефинов

Расчеты объемного модуля упругости K проводили по формуле

$$K = \rho(U/V)^6/1000, \text{ Па} \quad (4)$$

где U – функция P_{ao} . Функцию P_{ao} рассчитывают как сумму вкладов отдельных фрагментов $U = \sum U_i$.

Таблица 1. Расчет молекулярной массы полиолефинов M .

Фрагмент	M_i	ПЭНП Количество атомов n	ПЭВП Количество атомов n	ПП Количество атомов n	ПЭНП $n \cdot M_i$	ПЭВП $n \cdot M_i$	ПП $n \cdot M_i$
C	12	2	2	3	24	24	36
H	1	4	4	6	4	4	6
$M=S$				42	28	28	42

Таблица 2. Расчет молярного объема полиолефинов.

Фрагмент	V_i	ПЭНП Количество фрагментов n	ПЭВП Количество фрагментов n	ПП Количество фрагментов n	ПЭНП $n \cdot V_i$	ПЭВП $n \cdot V_i$	ПП $n \cdot V_i$
$-\text{CH}_2-$	15,85	2	2	1	31,7	31,7	15,85
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	33,5			1			33,5
$V=S$					31,7	31,7	49,35

Таблица 3. Результаты расчета плотности полиолефинов.

	ПЭНП Количество фрагментов n	ПЭВП Количество фрагментов n	ПП Количество фрагментов n
Плотность аморфных полимеров, ρ_a , кг/м ³	883	833,3	833,66
Содержание кристаллической фазы, %	55	70	60
Плотность кристаллического полимера, кг/м ³	946,6	963,3	920,24

Таблица 4. Значения U_i полиолефинов.

Молекулярный фрагмент	Вклад фрагмента в функцию R_{a0}	ПЭНП Количество фрагментов n	ПЭВП Количество фрагментов n	ПП Количество фрагментов n	ПЭНП $n \cdot V_i$	ПЭВП $n \cdot V_i$	ПП $n \cdot V_i$
-CH ₃	1361			1			1361
>CH-	460			1			460
-CH ₂ -	895	2	2	1	1790	1790	895
$U = \sum U_i$					1790	1790	2716
K , ГПа					3,068	3,124	2,604
E_p , ГПа					1,8408	1,8743	1,563

Коэффициент Пуассона у ПЭ и ПП равен 0,4.

Таблица 5. Вклады Y_i отдельных фрагментов в температуру стеклования $T_k = T_c + 273^*$.

Функциональная группа	Y_i - вклады групп в T_c	ПЭ количество групп n	ПП количество групп n	ПЭ $n \cdot Y_i$	ПП $n \cdot Y_i$
-CH ₂ -	170	2	1	340	170
-CH(CH ₃)-	336		1		336
Сумма Y_i				340	506
Z		2	2		
$T_{Kc} K = \sum Y_i / Z$				170	253
Температура стеклования T_c , °C				-103	-20
Температура α_c -релаксации $T(\alpha_c)$, $K=0,8 \cdot T_k$				304,5	379,5
$T(\alpha_c)$, C				67	106,5

Таблица 6. Результаты расчета теплофизических параметров полиолефинов.

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Содержание кристаллической фазы X_c , %	55 (по плотности 32%)	70 (по плотности 60%)	60
T_c , $K = Y_i / Z$			253
T_c , °C	-67	-67	-20
Температура плавления $T_{пл}$, °C	131	131	106,5
Температура α_c -релаксации $T(\alpha_c)$, °C	67	67	106,5
Энергия активации β -релаксации $E_a(\beta)$, кДж/моль	25,59	25,59	31,21

Значения U_i приведены в таблице 4.

Расчет теплофизических свойств полиолефинов

Расчет температур стеклования проводили по формуле

$$T = Y/Z \quad (5)$$

где Y – сумма вкладов отдельных фрагментов в температуру стеклования Y_i .

$$Y = \sum Y_i$$

Вклады для отдельных фрагментов Y_i приведены в таблице 5.

Рассчитанная температура плавления равна

$$T_{пл} = 2T_k = 340K = 67^\circ C$$

Согласно [9] – это температура α_c -релаксации, а

$$T_{пл} = 1,2T(\alpha_c) = 404 K = 131^\circ C,$$

что и указано в таблице 6.

В таблице 7 приводятся полученные результаты расчетов параметров механической релаксации в таких полиолефинах, как ПЭНП, ПЭВП и ПП.

Таблица 7. Результаты расчетов параметров механической релаксации в полиолефинах.

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
E_p , ГПа	1,8408	1,874	1,5628
Инкремент модуля упругости $\Delta E_p(\alpha) = (1 - X_c) \cdot \Delta E_p(\alpha)$, ГПа	0,828	0,5622	0,625
$E_p(T > T_{пл})$, Па	$2,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$
$\Delta E_p(\alpha)$, ГПа	0,613	0,625	0,521
$\Delta E_p(\alpha_c)$, ГПа	0,506	0,6555	0,47
$\Delta E_p(пл)$, ГПа	0,506	0,6555	0,47
$E_p(T = 20-25^\circ C)$, ГПа	1,0128	1,3118	0,9378

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля упругости E_p и тангенса угла механических потерь $\tan \delta_m$ при 1 Гц для таких полиолефинов, как ПЭНП, ПЭВП и ПП.

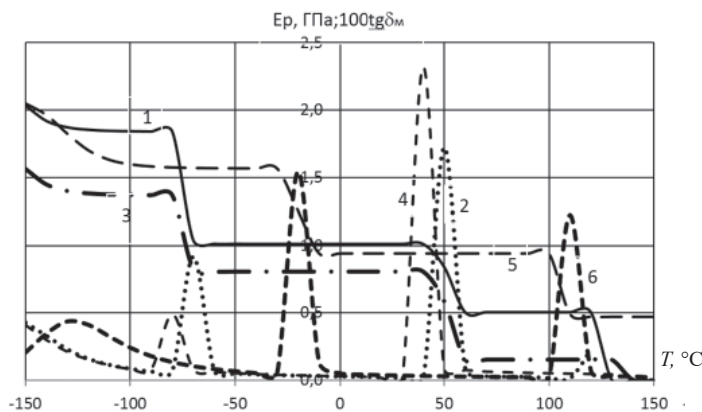


Рис. 1. Температурные зависимости модуля упругости E_p (1, 3, 5) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta_m$ (2, 4, 6) при 1 Гц полиолефинов: 1, 2 – ПЭНП; 3, 4 – ПЭВП; 5, 6 – ПП.

Расчет электрических свойств полиолефинов

Параметры, необходимые для выполнения расчетов электрических свойств полиолефинов, приведены в таблицах 8–10.

Таблица 8. Вклады в мольную поляризацию P_i .

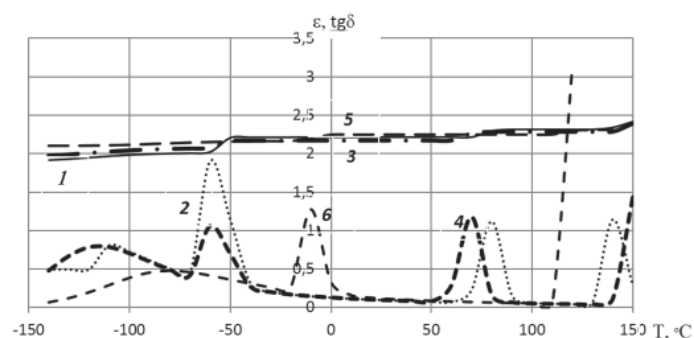
Молекулярный фрагмент (химическая формула)	Вклад фрагмента в P_i	ПЭ кол-во фрагментов n	ПП кол-во фрагментов n	ПЭ $P_i \cdot n$	ПП $P_i \cdot n$
-CH ₃	17,66		1		
>CH-	23,5		1		
-CH ₂ -	20,64	2	1		
$\sum P_i$				41,28	61,8
$\varepsilon = (\sum P_i / M)^2$				2,17	2,17

Таблица 9. Дипольные моменты полярных групп.

Химические формулы отдельных фрагментов	Дипольные моменты ($1D=0,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)	ПЭ	ПП
-CH ₃	0,4		1
-CH ₂ -CH ₂ -	0,4	1	

Таблица 10. Результаты расчетов параметров электрической релаксации полиолефинов.

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Инкременты диэлектрической проницаемости: $\Delta\epsilon(\alpha)$	0,144	0,0963	0,128
Диэлектрическая проницаемость при бесконечно высокой частоте ϵ_∞	1,919	1,967	2,02
$\Delta\epsilon(\beta)$	0,107	0,107	0,0683
$\Delta\epsilon(\alpha_C)$	0,0883	0,112	0,0615

Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1, 3, 5) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (2, 4, 6) при 1 кГц полиолефинов: ПЭНП (1, 2), ПЭВП (3, 4), ПП (5, 6). (Приведены значения 2, 4 – $\text{tg}\delta \cdot 100$ и 6 – $\text{tg}\delta \cdot 10$)

На рис. 3 приводятся температурные зависимости ударной вязкости a_H таких полиолефинов, как ПЭНП, ПЭВП, ПП.

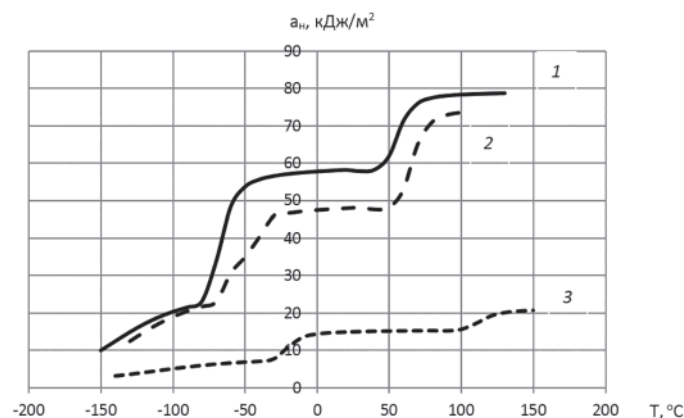


Рис. 3. Температурные зависимости ударной вязкости полиолефинов (по Шарпи на образцах с надрезом): 1 – ПЭНП, 2 – ПЭВП, 3 – ПП.

Таблица 11. Оценка прочностных характеристик полиолефинов (при комнатной температуре).

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Модуль упругости E_p , ГПа	1,0108	1,31	0,939
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	10,1	13,10	9,39
Ударная вязкость по Шарпи на образцах с надрезом a_H , кДж/м²	43,4	30,1	9,5
Электрическая прочность $E_{пр}$, кВ/мм	40,6	39,5	37,1

Закключение

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

Литература

1. Лушейкин Г.А., Тюрина С.А. Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 1. – Пластические массы, 2021, №3–4, с. 27–31.
2. Лушейкин Г.А. Моделирование упругих свойств стеклонанополненных полимеров. – Пластические массы, 2001, №5. С. 17–19.
3. Лушейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств наполненных полимеров и композитов. – Пластические массы, 2003, №5. С. 36–39.
4. Лушейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование механических свойств. – Пластические массы, 2006, №2, С. 44–49.
5. Лушейкин Г.А. Моделирование механических свойств полимерных композиционных материалов, наполненных мелом, минеральной ватой, алюминием, стеклотканью и стеклянными чешуйками. – Пластические массы, 2006, №4, С. 35–37.
6. Лушейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств. – Пластические массы, 2008, №2, С. 44–48.
7. Лушейкин Г.А. Моделирование свойств кристаллизующихся полимеров в области повышенных температур. – Пластические массы, 2011, №7, С. 80–82.

Средний квадрат дипольного момента макромолекулы как функция упорядоченности ее мономерных единиц

Mean square of the dipole moment of a macromolecule as a function of the ordering of its monomeric units

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

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

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия
Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

Важнейшей информацией при практическом использовании гибкоцепных полимеров является изменение структуры при наличии внешних воздействий. В работе построена конформационная модель для вычисления среднего квадрата дипольного момента макромолекулы при условии отсутствия корреляции между конформациями мономерных единиц в неоднородном температурном поле.

Ключевые слова: конформационная модель, неоднородные температурные поля, гибкоцепные полимеры, средний квадрат дипольного момента, макромолекулы

The most important information for the practical use of flexible-chain polymers is the change in structure in the presence of external influences. A conformational model for calculating the mean square of the dipole moment of a macromolecule is constructed in this work, provided that there is no correlation between the conformations of monomer units in a heterogeneous temperature field.

Keywords: conformational model, non-uniform temperature fields, flexible-chain polymers, mean square of dipole moment, macromolecules

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-30-33

В ряде работ [1–6] нами было описано, что в неоднородном температурном поле при фазовых переходах первого рода в ряде гибкоцепных полимеров (органо-силиоксаны, этиленгликоли, полиэтиленоксид) изменяется структура полимера, связанная с конформационной перестройкой макромолекул. Это приводит к тому, что поверхностная плотность гетерозарядов изменяется.

Конформационный подход к построению моделей для различных процессов в полимерах обсуждается в работах [7–12]. В данной работе основным положением при построении конформационной модели является утверждение, что корреляция между конформациями соседних мономерных единиц макромолекулы отсутствует.

В работе [4] было показано, что дипольный момент макромолекулы в целом, считая каждую мономерную единицу нейтральной, $P^2 = \overline{M}(\overline{P_1}, \overline{P_1}) + 2(\overline{P_1}, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\Pi_{i=m+1}^{m'} T_i) \overline{P_1})^T$ (1)

где M – число мономерных единиц в макромолекуле, N – число узлов первой мономерной единицы, P_1 – дипольный момент первой мономерной единицы, символ « T » обозначает транспонирование, $m = (\mu-1)N, m' = (\mu'-1)N$:

$$T_i = \begin{pmatrix} \cos \theta_{i-1} & \sin \theta_{i-1} & 0 \\ \sin \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & \sin \varphi_{i-1} \\ \sin \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \varphi_{i-1} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Развивая идеи, приведенные в работах [13–17], проведем усреднение по всем конформационным состояниям молекулы для среднего значения квадрата дипольного момента.

$$\begin{aligned} \langle P^2 \rangle &= M \langle P_1^2 \rangle + \\ &+ 2 \left(\langle \overline{P_1}, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\Pi_{i=m+1}^{m'} T_i) \overline{P_1} \rangle \right) \quad (3) \end{aligned}$$

В выражении (3) $\langle P_1^2 \rangle$ – усредненный по всем конформациям квадрат вектора дипольного момента первой мономерной единицы. Среднее значение дипольного момента первой мономерной единицы отлично от нуля за счет заторможенности движений внутри самой мономерной единицы. Представление каждого вектора в его системе координат не зависит от конфигурации цепи [9], в нашем случае не зависит от номера мономерной единицы, т.е.

$$\begin{aligned} \langle \overline{P_1}, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\Pi_{i=m}^{m'-1} T_i) \overline{P_1} \rangle &= \\ = \langle \overline{P_1}, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\Pi_{i=m+1}^{m'} T_i) \rangle \langle \overline{P_1} \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

В случае, когда отсутствуют корреляции между мономерными единицами, а сами мономерные единицы тождественны, т.е. одни и те же конформации реализуются с одинаковой вероятностью, то среднее значение суммы равно сумме средних значений каждой мономерной единицы, и выражение (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle \overline{P_1}, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\Pi_{i=m}^{m'-1} T_i) \overline{P_1} \rangle &= \\ = \langle \overline{P_1} \rangle \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M \langle (\Pi_{i=m+1}^{m'} T_i) \rangle \langle \overline{P_1} \rangle \quad (5) \end{aligned}$$

В выражении (5) произведение распространяется только на узлы одной мономерной единицы:

$$\langle \overline{Q} \rangle = \langle \Pi_{i=1}^N T_i(\theta_{i-1}, \varphi_{i-1}) \rangle, \quad (6)$$

где θ_i – валентный угол i – связи мономерной единицы, φ_i – угол торсионного вращения.

Усреднение происходит по всем конфигурациям первой мономерной единицы в системе K_1 [18], а матрицы T_i удовлетворяют условию унитарности:

$$T_i^T T_i = I \quad (7)$$

Двойное суммирование в (5) можно преобразовать к следующему виду:

$$\sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M <(\prod_{i=m+1}^{m'} T_i)> = \sum_{k=1}^{M-1} (M-k) <\widehat{Q}>^k \quad (8)$$

В (8) учтено, что для матриц T_i выполняются следующие соотношения, которые следуют из условия тождественности мономерных единиц:

$$T_{m+1} = T_{m'+1}, T_{m+2} = T_{m'+2}, \dots, T_{m+N} = T_{m'+N} \quad (9)$$

Суммируя геометрическую прогрессию в (8), получаем (см., например, [19]):

$$F(Q) = \frac{(M-1)Q}{(E-Q)} - (Q^2 - Q^{M+1})/(E-Q)^2, \quad (10)$$

где E – единичная матрица.

С учетом (10) выражение (3) принимает вид:

$$<P^2> = M <P_1^2> + 2(<\vec{P}_1> <F(Q)> <\vec{P}_1>) \quad (11)$$

Трёхмерная матрица $<\widehat{Q}>$ осуществляет поворот вектора $<\vec{P}_1>$ и изменяет его длину при переходе к соседней мономерной единице. Поэтому в системе координат K_2 , в которой ось OX_2 жестко связана на вектором $<\vec{P}_1>$, преобразованная матрица (6) имеет вид:

$$R = U <\widehat{Q}> U^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \Omega & \sin \Omega & 0 \\ \sin \Omega \cos \Psi & -\cos \Omega \cos \Psi & \sin \Psi \\ \sin \Omega \sin \Psi & -\cos \Omega \sin \Psi & -\cos \Psi \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где Ω – угол между направлениями средних значений дипольных моментов соседних мономеров в плоскости этих моментов, а Ψ – угол поворота плоскости этих моментов относительно плоскости предшествующей пары векторов (рис. 1).

U – матрица перехода от системы $K_1(X_1Y_1Z_1)$, в которой считаются известными направляющие косинусы вектора $<\vec{P}_1>$ к системе $K_2(X_2Y_2Z_2)$, повернутой относительно системы $K_1(X_1Y_1Z_1)$ на углы Эйлера α, β, γ . Матрица U , как известно, является унитарной матрицей [18], и в нашем случае имеет следующий вид:

$$U = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -(\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma + \sin \alpha \cos \gamma) & \cos \alpha \cos \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -(\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma - \cos \alpha \cos \gamma) & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (13)$$

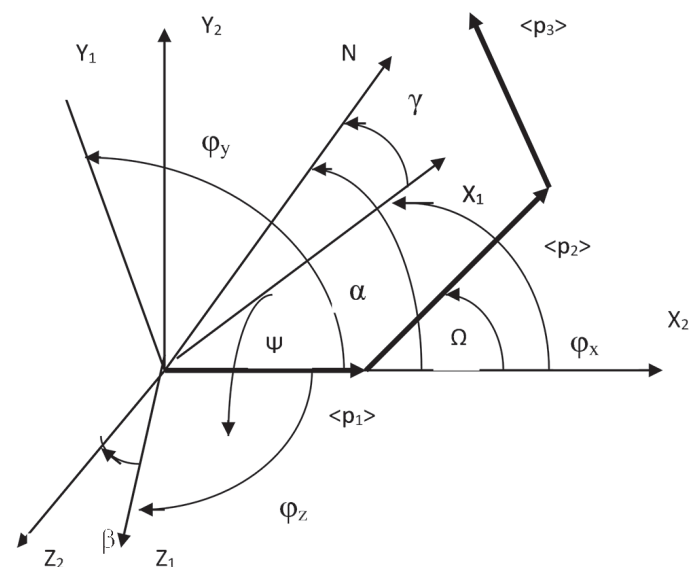


Рис. 1. Системы координат $K_1(X_1Y_1Z_1)$ и $K_2(X_2Y_2Z_2)$. Углы Эйлера α, β, γ ; направляющие углы вектора $\vec{p}_1$ – $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ в системе $K_1(X_1Y_1Z_1)$. В системе координат $K_2(X_2Y_2Z_2)$ ось OX_2 жестко связана со средним дипольным моментом первой мономерной единицы.

Направляющие косинусы задаются следующими выражениями:

$$\cos \varphi_x = \frac{<\vec{P}_1>_x}{|<\vec{P}_1>|}, \quad \cos \varphi_y = \frac{<\vec{P}_1>_y}{|<\vec{P}_1>|}, \quad \cos \varphi_z = \frac{<\vec{P}_1>_z}{|<\vec{P}_1>|}, \quad (14)$$

где

$$<\vec{P}_1>_i = \sum_{n=1}^N e_n \sum_{j=0}^{n-1} (\vec{l}_i <\prod_{k=1}^{j+1} T_k(\theta_{k-1}, \varphi_{k-1})> \vec{l}_j), \quad i = 1, 2, 3$$

$$|<\vec{P}_1>| = (\sum_{i=1}^3 <\vec{P}_1>_i^2)^{1/2}, \quad \vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{l}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{l}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Применяя преобразование Эйлера для вектора $<\vec{P}_1>$ получаем связь между направляющими косинусами и X-ой компонентой преобразования Эйлера (вектор $<\vec{P}_1>$ направлен в системе $K_2(X_2Y_2Z_2)$ по оси OX_2):

$$\begin{aligned} \cos \varphi_x &= \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma \\ \cos \varphi_y &= \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma \\ \cos \varphi_z &= -\sin \beta \cos \gamma \end{aligned} \quad (16)$$

Из (13) выражаем углы Эйлера через заданные направляющие косинусы вектора $<\vec{P}_1>$:

$$\begin{aligned} \sin \alpha &= -\frac{1}{2} \left(\cos \varphi_y - \frac{\cos \varphi_x}{\sin \varphi_z} \sqrt{4 - (\sin \varphi_z)^2} \right) \\ \cos \alpha &= -\frac{1}{2} \left(\cos \varphi_x + \frac{\cos \varphi_y}{\sin \varphi_z} \sqrt{4 - (\sin \varphi_z)^2} \right) \\ \sin \beta &= -\frac{2 \cos \varphi_z}{1 + (\cos \varphi_z)^2} \\ \cos \beta &= -\frac{(\sin \varphi_z)^2}{1 + (\cos \varphi_z)^2} \\ \sin \gamma &= -\frac{\sin \varphi_z}{2} \sqrt{4 - (\sin \varphi_z)^2} \\ \cos \gamma &= \frac{1}{2} (1 + (\cos \varphi_z)^2) \end{aligned} \quad (17)$$

Соотношения (11)–(17) определяют матрицу R и углы Ω, Ψ через геометрию микроструктуры полимера, которая является функцией температуры.

Принятое нами предположение об отсутствии корреляции между конформациями соседних мономерных единиц макромолекулы, проявившемся в независимости $<\widehat{Q}>$ и углов Ω и Ψ от номера мономерной единицы, дает возможность утверждать, что структура полимера в пространстве имеет спиралевидную форму [6, 20]. Поэтому углы Ω и Ψ могут быть основными параметрами спирали рассматриваемого полимера.

Полученный нами результат хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными, опубликованными в работах [5–6] на примере гибкоцепного полимера – полидиметилсилоксана, макромолекула которого представляет собой спиралевидную форму.

После перехода в систему K_2 средний квадрат дипольного момента всей молекулы запишется в виде:

$$<P^2> = <P_1^2> \left(M + 2(\vec{l}_1^T F(R) \vec{l}_1) \right) \quad (18)$$

В выражении (18) матрица $F(R)$ определяется из соотношения (10) заменой Q на R .

Последнее соотношение (18) представляет собой обобщение на случай произвольных макромолекул известных выражений для квадрата векторных характеристик полимеров с простой структурой мономерных единиц. В работе [21] R предполагается известной матрицей углов между осями локальных систем координат, жестко связанными с соседними мономерными единицами. В настоящей работе матрица R явно зависит от микроструктуры мономерной единицы сложного полимера, а заторможенность внутренних движений явно вычисляется на основе полученных выражений (12)–(17).

Покажем, что средний квадрат дипольного момента всей макромолекулы может меняться от $M<P_1^2>$ до $M^2<P_1^2>$, где M – степень полимеризации.

Зависимость от ориентации P^2 является достаточно сильной и определяется вторым слагаемым в соотношении (18). Для нахождения этой зависимости рассмотрим матрицу $F(R)$ (10):

$$F(R) = \frac{(M-1)R}{E-R} - \frac{(R^2 - R^{M+1})}{(E-R)^2}, \quad (19)$$

где R – матрица поворота (12), а E – единичная матрица.

Собственные числа λ матрицы R определяется из уравнения:

$$(R - \lambda E) \vec{v} = 0 \quad (20)$$

И равны по модулю единице:

$$\lambda_1 = 1, \quad \lambda_{2,3} = e^{\pm i\eta} \quad (21)$$

$$\cos^2\left(\frac{\eta}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\psi}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\Omega}{2}\right) \quad (22),$$

а $\vec{v} = \vec{v}(\lambda_i)$ – собственные вектора R.

При условии $\lambda = \lambda_1 = 1$ определитель системы (3) $D = \|E - R\| = 0$, и, следовательно, $F(R)$ будет неопределенной. Чтобы раскрыть эту неопределенность, обычно используют интерполяционный полином Лагранжа – Сильвестера [22]:

$$\cos^2\left(\frac{\eta}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\psi}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\Omega}{2}\right) \quad (23)$$

где λ_i – корни характеристического уравнения определяются соотношениями (21). Переходя к пределу при $\lambda_1 \rightarrow 1$ для функции $F(\lambda_i)$, имеем:

$$\lim_{\lambda_1 \rightarrow 1} F(\lambda_1) = \frac{M(M-1)}{2} \quad (24)$$

Для двух других корней λ_2 и λ_3 получаем:

$$\frac{F(\lambda_2)}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_1)} = f(\eta) \quad (25)$$

$$\frac{F(\lambda_3)}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_1)} = f^*(\eta) \quad (26)$$

где

$$f(\eta) = \frac{i \exp(i\eta) (M-1)(1 - \exp(i\eta)) - \exp(i\eta)(1 - \exp(i(M-1)\eta))}{2 \sin \eta (1 - \exp(i\eta))^3}$$

Если $M \gg 1$, $\eta \neq 0$, что соответствует нашему случаю, выражение (24) упрощается, и матрица (19) принимает вид при $\lambda_1 \rightarrow 1$:

$$\lim_{\lambda_1 \rightarrow 1} F(R) = \frac{M(M-1)}{8 \sin^2 \eta / 2} (R^2 - 2R \cos \eta + E) \quad (27)$$

Выразим средний квадрат дипольного момента макромолекулы в виде, представляющим явную зависимость от параметров спирали Ψ и Ω , для чего перейдем к диагональной форме матрицы R:

$$R = V \Lambda V^{-1}; \quad R^n = V \Lambda^n V^{-1}, \quad (28)$$

где Λ – матрица собственных значений характеристического уравнения (20), V – матрица преобразования, V^{-1} – ее обратная матрица:

$$V = (\vec{v}(\lambda_1), \vec{v}(\lambda_2), \vec{v}(\lambda_3)) \quad (29)$$

$$V^{-1} = \frac{1}{D(V)} \|A_{mn}\|, \quad m, n = 1, 2, 3 \quad (30)$$

В явном виде:

$$\Lambda = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(i\eta) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i\eta) \end{vmatrix} \quad (31)$$

$$V = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{11} \operatorname{tg} \frac{\Omega}{2} & v_{12} \frac{e^{i\eta} - \cos \Omega}{\sin \Omega} & v_{13} \frac{e^{-i\eta} - \cos \Omega}{\sin \Omega} \\ v_{11} \operatorname{tg} \frac{\Omega}{2} \operatorname{tg} \frac{\Psi}{2} & v_{12} \frac{2[\sin^2 \frac{\Psi}{2} (1 - e^{i\eta} \cos \Omega) + i e^{i\eta} \sin \eta]}{\sin \Omega \sin \Psi} & v_{13} \frac{2[\sin^2 \frac{\Psi}{2} (1 - e^{-i\eta} \cos \Omega) - i e^{-i\eta} \sin \eta]}{\sin \Omega \sin \Psi} \end{vmatrix} \quad (32)$$

Определитель матрицы V:

$$D(V) = v_{11} v_{12} v_{13} \left(-8i \frac{\sin \eta \sin^2 \frac{\Omega}{2}}{\sin^2 \Omega \sin \Psi} \right) \quad (33)$$

алгебраическое дополнение:

$$A_{11} = v_{12} v_{13} 4i \frac{\sin \eta}{\sin^2 \Omega \sin \Psi} \left(\sin^2 \left(\frac{\Psi}{2} \right) \sin^2 \Omega + \cos \Omega \cos \eta - 1 \right) \quad (34)$$

Используя (27–34), получаем для второго слагаемого в выражении (18) следующее соотношение:

$$\begin{aligned} (\vec{l}_1^T, F(R) \vec{l}_1) &= (\vec{l}_1^T, V \frac{M(M-1)}{\sin^2(\eta/2)} (2(1 - \cos \eta)) V^{-1} \vec{l}_1) = \\ &= M(M-1) \frac{1}{2} \frac{v_{11}}{D(V)} A_{11} = M(M-1) \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\sin \Omega/2}{\sin \eta/2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (35)$$

Итак, квадрат дипольного момента всей молекулы (18), усредненный по всем конформационным состояниям цепи, примет вид:

$$\langle P^2 \rangle = \langle P_1^2 \rangle \left(M + M(M-1) \left[1 - \left(\frac{\sin \Omega/2}{\sin \eta/2} \right)^2 \right] \right) \quad (36)$$

Из выражения (36) видно, что $\langle P^2 \rangle$ зависит от степени упорядоченности средних дипольных моментов отдельных мономерных единиц.

В случае, когда все дипольные моменты отдельных мономерных единиц вытянуты в цепочку ($\Omega = 0$) и имеют одинаковые конформации ($\Psi = 0$), то геометрический фактор:

$$g = \left(\frac{\sin \Omega/2}{\sin \eta/2} \right)^2 = \frac{\sin^2 \left(\frac{\Omega}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\Omega}{2} \right) \sin^2 \left(\frac{\Psi}{2} \right) + \cos^2 \left(\frac{\Psi}{2} \right)}, \quad (37)$$

обращается в нуль, и

$$\langle P^2 \rangle = M^2 \langle P_1^2 \rangle \quad (38)$$

достигает наибольшего значения, а это означает, что дипольные моменты всех мономерных единиц параллельны.

В случае, когда соседние $\langle \vec{P}_\mu \rangle$ в среднем направлены в противоположные стороны ($\Omega = \pi$), что соответствует противоположным конформациям ($\Psi = \pi$) геометрический фактор $g = 1$ и квадрат дипольного момента макромолекулы достигает минимального значения, соответствующего максимальной гибкости цепи:

$$\langle P^2 \rangle = M \langle P_1^2 \rangle \quad (39)$$

Выражение (39) упрощает задачу определения поверхностной плотности нескомпенсированных связанных зарядов при термополяризационных явлениях.

Литература

- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. / Степень кристалличности целлюлозы и время релаксации сегментальной подвижности ее макромолекул в неоднородном температурном поле. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. т. 7. №8. с. 180–182.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н. / Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2007. Т. 7. №3. С. 99–102.
- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. / Термополяризационные явления в древесном слое. // В сборнике: Молодые ученые – 2008. Материалы международной научно-технической школы конференции. Российская академия наук; под редакцией А.С. Сигова. 2008. С. 72–74.
- Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле. Пластические массы. 2021, №1–2, с. 44–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45>
- Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Farberovich O. / Influence of structural inhomogeneities on the formation of the pyroelectric phase in polymers // Physics of the Solid State. 2015. T. 57. №6. С. 1148–1150.
- Matveev N.N., Sidorkin A.S. / Pyroelectric properties polymer crystallization – melting phase transitions. // Physics of the Solid State. 1994. T. 36. №8. С. 1326–1328.
- Бирштейн Т.М. / Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы. // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2019, том 61, №6, с. 542–552. DOI: 10.1134/S2308112019 0 60014
- Merekalova N.D., Merekalov A.S., Otmakhova O.A., Talroze R.V. / Conformation of block cooligomer macromolecules containing a discotic block. // Polymer Science. Series A. 2008. T. 50. №1. С. 84–90
- Polotsky A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V., Daond M. Conformations Amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms. // Macromolecules. 2013, V.46, №22, p. 8999–9012.
- Ельшичев Г.К., Баранов В.Г., Френкель С.Я., Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел. // Физика твердого тела, 1974, том 16, №7, с. 2075–2077.

11. Stimuli-Responsive Brushes with Active Minority Components: Monte Carlo Study and Analytical Theory / S. Qi, F. Schmid, L. I. Klushin, Skvortsov A.M., Polotsky A.A., // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – No 11. – P. 3775–3787. – DOI 10.1021/acs.macromol.5b00563
 12. Birshtein T.M., Polotsky A.A., Glova A.D., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Nazarychev V.M., Lyulin S.V. How to fold back grafted chains in dipolar brushes// *Polymer*. – 2018. – V. 147. – P. 213-224. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.076
 13. Бирштейн Т.М., Птицин О.Б. Конформации макромолекул. / Под общ. Ред. Проф. Волькенштейна М.В. – М.: Наука, 1964. – 392 с.
 14. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
 15. Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты [Текст] / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин: изд-во Калининского университета, 1980. – 88 с.
 16. Флори П. Статистическая механика полимерных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
 17. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул: Учеб. Руководство. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 344 с.
 18. Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Меркурьева А.А., Шилов С.В. Конформации жидкокристаллических полимеров с мезогенами в основной цепи. Высокомолекулярные соединения 1993; том 35, №11, с. 1765–1771.
 19. Градштейн, И.С., Рыжик, И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. [Текст] /И.С. Градштейн, И.М. Рыжик М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971, – 1108с
 20. Von Damaschun G./Röntgengraphische Untersuchung der Snructur von Silikongumm//*Kolloid. Zc.* – 1962. – V.18. – P. 65–67.
 21. Bischoff R., Gray S.E., /Polysiloxanes in macromolecular architecture// *Progress in Polymer Science*, 1999, V. 24, №2, P. 185–219. DOI: 10.1016/S0079-6700(99)00006-4.
 22. Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц [Текст] / Ф.Р. Гантмахер. – М., 1967. – 576 с.
-

Технологические особенности реакционной динамической экструзии нанокмпозитов на основе полиолефинов, алюминия и технического углерода

Technological features of reactive dynamic extrusion of nanocomposites based on polyolefins, aluminum and technical carbon

H.T. KAKHRAMANOV, X.B. ALLAHVERDIYEVA
N.T. KAKHRAMANOV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit
najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено влияние концентрации алюминиевой пудры и наночастиц технического углерода на основные физико-механические свойства нанокмпозитов на основе полиэтилена высокой плотности, полиэтилена низкой плотности и сополимера этилена с гексеном. Определены оптимальные технологические параметры реакционной экструзии нанокмпозитов, вулканизованных серой и пероксидом дикумила. Исследовано влияние типа полиолефина, наполнителей и сшивающих агентов на формирование изотропных нанокмпозитов в процессе производства листового изделия.

Ключевые слова: нанокмпозит, технический углерод, сера, разрушающее напряжение, относительное удлинение, удельная электропроводность, изотропные материалы

The effect of the concentration of aluminum powder and technical carbon nanoparticles on the main physical and mechanical properties of nanocomposites based on high density polyethylene, low density polyethylene and an ethylene-hexene copolymer is considered. The optimal technological parameters of the reaction extrusion of nanocomposites vulcanized with sulfur and dicumyl peroxide have been determined. The influence of the type of polyolefin, fillers and crosslinking agents on the formation of isotropic nanocomposites during the production of sheet products has been investigated.

Keywords: nanocomposite, technical carbon, sulfur, ultimate tensile stress, elongation at break, specific conductivity, isotropic materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-34-38

По мере расширения мирового производства полимерных материалов значительно расширяется география их использования в различных областях промышленности: машиностроении, автомобилестроении, судостроении, сельском хозяйстве, авиации, военной, космической технике и т.д. Обусловлено это, прежде всего, особенностями структуры и свойств полимеров [1–3]. Однако по мере ужесточения требований к условиям эксплуатации полимерных изделий возникла необходимость в дальнейшем улучшении их качественных характеристик и перерабатываемости. С этой целью разрабатываются различные методы модификации структуры и свойств полимерных материалов путем химической модификации макромолекул, введения различных минеральных и металлических наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, позволяющие в той или иной степени расширить область их практического применения в специальных областях техники и технологии [4–6]. Одним из эффективных и широко используемых способов модификации свойств полимеров является использование различных минеральных и металлических наполнителей. В этом направлении со стороны ученых и специалистов проводятся довольно обширные исследования [5–7]. Однако, несмотря на это, весьма ограничены исследования, направленные на изучение технологических особенностей переработки полимерных композитных материалов. Правильный выбор технологического режима переработки композитов, например, методом экструзии, позволит, в первую очередь, значительно улучшить качество изделий, получаемых на их основе, и снизить потери, связанные с технологическими отходами.

Принимая во внимание вышеизложенное, нами в данной работе приводятся результаты исследования по выбору оптимальных условий экструзии нанокмпозитов на основе полиолефинов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали такие полиолефины, как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и сополимер этилена с гексеном (СЭГ).

ПЭВП: разрушающее напряжение – 31,3 МПа, модуль упругости при изгибе – 753 МПа, относительное удлинение – 435%, плотность – 946 кг/м³, показатель текучести расплава (ПТР) – 3,6 г/10 мин., теплостойкость – 119°C, температура плавления – 131°C, степень кристалличности – 80%.

ПЭНП: разрушающее напряжение – 11,2 МПа, модуль упругости на изгиб – 196 МПа, плотность – 927 кг/м³, относительное удлинение – 720%, теплостойкость – 85°C, температура плавления – 101°C, ПТР = 1,9 г/10 мин., степень кристалличности – 57%.

Сополимер этилена с гексеном (СЭГ), представляющий собой термостойкий линейный полиэтилен низкой плотности марки SP980: ПТР = 3,4 г/10 мин., разрушающее напряжение – 34,5 МПа, относительное удлинение – 700%, температура плавления – 127°C.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру размером 1–2 мкм.

Компатибилизатор (РПП-МА) – это привитой сополимер марки Exxeler PO 1020, полученный в процессе реакционной экструзии в результате механо-химического синтеза рандом полипропилена (РПП) с малениновым ангидридом (МА). Степень прививки МА в составе РПП составляла 5,7% масс.

Технический углерод (ТУ) марки Printex XE 2-B с размером наночастиц 18–40 нм.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру с размером частиц 0,5–2 мкм.

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

Удельную электропроводность определяли на приборе марки E7-20 в переменном токе в соответствии с ГОСТ 31770-2012.

При исследовании сопротивления отслаиванию в системе адгезив-субстрат испытание осуществляли таким образом, чтобы толщина пластинки полимерного материала была в пределах 1,6–1,8 мм. Испытание проводили на разрывной машине, предназначенной для испытания пластмасс на прочность при растяжении.

Для этого приспособление для испытания устанавливали в нижнем зажиме испытательной машины, свободный конец фольги закрепляли в верхнем зажиме. В процессе перемещения подвижной traversы фольгу вытягивали с поверхности полимерной пластинки с постоянной скоростью 100 мм/мин. Нагрузку фиксировали на участке образца длиной не менее 115 мм.

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

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

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

Результаты и их обсуждение

В процессе исследования технологических особенностей экструзии полимерных нанокомпозитов первостепенное значение приобретало осуществление правильного выбора температурного режима материального цилиндра, давления, скорости экструзии и, соответственно, производительности агрегата. Процесс экструзии полимерного композита по монотрем технологии (однопроходной схеме) предполагает не только получение погонажных изделий: пленок, труб или листовых изделий, но и гранулированного материала [8, 9]. Гранулированный материал полимерного композита может быть использован в процессе литья под давлением для производства конструкционных изделий. Следует при этом отметить, что переработка металлонаполненных полимерных композитов представляет собой довольно сложный технологический процесс. Особенно большие трудности возникают при переработке алюминийсодержащих композитов. Обусловлено это обстоятельством, что при длительном нахождении этого композита в нагретом материальном цилиндре экструдера или литьевого агрегата алюминий подвергается окислению. С термодинамической точки зрения реакция окисления алюминия представляет собой экзотермический процесс, сопровождающийся выделением тепла [10]. При остановке экструзионного агрегата с включенным нагревом более чем на 1 час в материальном цилиндре вязкость расплава снижается настолько, что давление экструзии резко падает, переработка наполненного композита становится практически невозможной. Поэтому мы при исследовании технологического режима переработки исходили из того, что необходимо добиться максимального использования находящегося в материальном цилиндре алюминийсодержащего композита. Для расширения возможных областей применения полимерных композитов мы наряду с алюминием в состав полимерной матрицы вводили технический углерод

Таблица 1. Влияние концентрации ТУ, алюминия (Ал) и компатибилизатора (К) на свойства композитов на основе ПЭНП, ПЭВП и СЭГ.

№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Соппротивление отслаиванию от железа А, Н/м	Удельная электропроводность σ_e , (Ом·м) ⁻¹
1	88 ПЭНП + 5 ТУ + 5 Ал + 2 К	14,2	235	82,4	$4,6 \times 10^{-4}$
2	83 ПЭНП + 10 ТУ + 5 Ал + 2 К	14,4	145	75,3	$7,1 \times 10^{-4}$
3	78 ПЭНП + 15 ТУ + 5 Ал + 2 К	12,1	75	71,2	$9,3 \times 10^{-4}$
4	90 ПЭВП + 3 ТУ + 5 Ал + 2 К	35,3	215	92,7	$2,6 \times 10^{-3}$
5	88 ПЭВП + 5 ТУ + 5 Ал + 2 К	36,0	210	99,5	$5,2 \times 10^{-3}$
6	83 ПЭВП + 10 ТУ + 5 Ал + 2 К	31,4	115	89,3	$7,9 \times 10^{-3}$
7	88 СЭГ + 5 ТУ + 5 Ал + 2 К	32,1	350	84,6	$2,4 \times 10^{-5}$
8	86 СЭГ + 7 ТУ + 5 Ал + 2 К	33,6	350	85,0	$5,7 \times 10^{-5}$
9	83 СЭГ + 10 ТУ + 5 Ал + 2 К	31,0	270	72,8	$7,8 \times 10^{-5}$

Таблица 2. Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПЭВП, ПЭНП и СЭГ.

№	Температурный режим материального цилиндра, °C	Время пребывания расплава в экструдере, сек	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
	ПЭВП + 5,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП-МА			
1	140–160–170–180–185*	180	32,2	200
2	140–165–175–185–190*	180	34,3	200
3	140–165–175–190–200*	155	36,0	210
4	140–165–180–195–210*	135	34,7	210
5	140–170–185–210–220*	205	33,0	210
	ПЭНП + 10% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% РПП-МА			
6	120–140–150–155–160*	165	13,6	135
7	120–140–155–160–170*	140	14,0	140
8	120–145–160–165–175*	110	14,4	145
9	120–145–165–170–175*	105	14,2	145
10	120–150–170–180–190*	145	13,9	150
	СЭГ + 7,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП-МА			
11	140–150–160–170–175*	190	31,7	320
12	140–155–165–175–180*	185	32,8	335
13	140–160–170–180–185*	185	33,6	350
14	140–160–175–185–190*	175	33,0	350
15	140–165–180–195–210*	230	32,5	350

* температура в головке экструдера

специализированной марки. Необходимость получения подобных типов композитов была связана с получением материалов с антистатическими или электропроводящими свойствами [10].

В задачу исследования входило, наряду с получением композитов с улучшенными свойствами, обеспечение удовлетворительной текучести расплава и перерабатываемости на стандартном оборудовании. В качестве объекта исследования использовали такие полиолефины, как ПЭВП, ПЭНП и СЭГ. В качестве наполнителя использовали алюминиевую пудру и ТУ. Введение ТУ в состав полиолефинов позволяет в значительной степени снизить статическое электричество и улучшить электропроводность нанокompозитов. Наличие алюминиевого наполнителя в составе полиолефинов позволяло существенным образом увеличить адгезию к металлической поверхности. Речь идет о получении изделий, которые обладают антистатическими свойствами и используются в контакте с металлической поверхностью. При этом для обеспечения необходимой технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси в качестве компатибилизатора использовали привитой сополимер рандом полипропилена с малеиновым ангидридом (РПП–МА).

В результате проведенных исследований было установлено, что в зависимости от типа исходной полимерной матрицы изменяется соотношение компонентов смеси, при котором достигаются сравнительно высокие физико-механические и электрофизические свойства. Экспериментальные данные сведены в таблицу 1. Как видно из этой таблицы, введение алюминиевой пудры и ТУ в состав полиолефинов способствует заметному улучшению свойств при определенных соотношениях компонентов смеси. Так, например, согласно данным, приведенным в таблице 1, в наибольшей степени этим требованиям соответствуют следующие композиты: ПЭВП + 5,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА; СЭГ + 7,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА; ПЭНП + 10% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА. Из приведенных данных следует, что, независимо от типа полиолефина, с увеличением концентрации ТУ в присутствии компатибилизатора в составе композита наблюдается закономерное улучшение удельной электропроводности. Но вместе с тем наблюдается некоторое снижение адгезионной прочности к металлу, которая оценивалась методом определения сопротивления отслаиванию полимерной пленки с металлической поверхности. Как видно из этой таблицы, при более высокой концентрации ТУ и алюминия в составе композитов образцы характеризуются сравнительно низкими значениями прочностных показателей и относительного удлинения. При сравнительно низкой концентрации ТУ и алюминия эффективность их воздействия на улучшение адгезионных свойств и удельной электропроводности была недостаточной.

Поэтому представлялось интересным на отобранных образцах с улучшенными свойствами рассмотреть влияние технологических параметров экструзии на такие их показатели, как разрушающее напряжение и относительное удлинение. Результаты исследования сведены в таблицу 2.

Таблица 3. Влияние концентрации серы на технологические параметры реакционной экструзии нанокompозитов на основе полиолефинов, ТУ, алюминия и компатибилизатора.

Состав композита, % масс.	Температура по зонам, °С	Число оборотов шнека, об/мин.	Давление экструзии, МПа	ПТР, г/10 мин
K ₁ + 1,0 сера	140–155–180–190	17	15	2,5
K ₁ + 3,0 сера	140–160–185–200	17	16	2,1
K ₁ + 5,0 сера	140–165–190–200	18	18	1,8
K ₁ + 7,0 сера	140–170–190–205	19	18	1,8
K ₂ + 1,0 сера	125–135–145–150	17	16	1,6
K ₂ + 3,0 сера	125–135–145–150	17	17	1,4
K ₂ + 5,0 сера	125–140–145–155	19	17	1,1
K ₂ + 7,0 сера	130–140–150–160	19	18	1,0
K ₃ + 1,0 сера	135–155–180–190	17	15	2,8
K ₃ + 3,0 сера	140–165–180–190	17	15	2,4
K ₃ + 5,0 сера	140–165–185–195	18	16	2,2
K ₃ + 7,0 сера	140–165–190–200	18	17	2,2

K₁ – ПЭВП + 5,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

K₂ – ПЭНП + 10% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

K₃ – СЭГ + 7,0% масс. ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что температурный режим материального цилиндра оказывает заметное влияние на свойства нанокompозитов. С увеличением температурного режима экструзии наблюдается закономерное снижение времени пребывания материала за счет увеличения производительности установки. Только при очень высоких температурах в материальном цилиндре и головке экструдера наблюдается обратный процесс, связанный с увеличением времени пребывания материала в материальном цилиндре [8–11]. Есть основание полагать, что при очень высоких температурных режимах переработки вязкость расплава резко падает, что приводит к появлению противотока расплава в материальном цилиндре, снижению производительности экструдера и, соответственно, увеличению времени нахождения в нем материала. Наилучшие режимы экструзии проявляются на опытах №3, 8 и 13.

При разработке полимерных нанокompозитов представлялось интересным рассмотреть влияние концентрации вулканизующего агента (серы) на закономерность изменения ПТР и технологических параметров реакционной экструзии. Результаты исследования сведены в таблицу 3.

Экструзионная переработка называется «реакционной», потому что в материальном цилиндре наряду со смешением компонентов смеси в режиме расплава одновременно протекает процесс химического сшивания [8]. Под действием термомеханического воздействия восьмичленная циклическая структура молекулы серы (S₈) в объеме расплава полимерной матрицы разрывается с образованием низкомолекулярных радикалов. Эти радикалы, как правило, присоединяются по месту разрыва двойных связей в макроцепи полиолефина с образованием поперечных восьмичленных эластичных структур типа C–S–S...S–S–C. Принимая во внимание, что концентрация двойных связей в составе структуры различных типов полиэтилена ничтожно мала, следует предполагать образование редкосетчатой макромолекулярной структуры [8]. Подтверждением самого факта образования подобной структуры является некоторое снижение ПТР нанокompозитов. Об этом довольно наглядно свидетельствуют данные, приведенные в таблице 3. Согласно полученным данным, независимо от типа полиолефина, чем больше концентрация серы, тем в большей степени наблюдается тенденция к снижению ПТР нанокompозитов. Характерно, что при концентрации серы свыше 5,0% масс. значения ПТР практически не претерпевают серьезных изменений. Интерпретируется это обстоятельство тем, что содержание винильных групп в составе полиолефинов ничтожно мало, поэтому повышение концентрации серы более 5,0% масс. не может способствовать каким-либо серьезным изменениям в структуре макроцепи полиолефина, т.е. происходит максимальное использование потенциальных активных центров.

Как видно из таблицы 3, концентрация серы влияет и на технологические параметры экструзии: температурный режим материального цилиндра, число оборотов шнека и давление экструзии. Сопоставительный анализ данных в этой таблице показывает, что

с увеличением температурного режима экструзии наблюдается определенная тенденция к увеличению числа оборотов шнека и давления экструзии. Эти технологические параметры тесно связаны между собой, так как с повышением температуры происходит снижение эффективной вязкости расплава полимерной матрицы, что способствует некоторому повышению числа оборотов шнека и сохранению давления экструзии.

В литературе практически отсутствуют исследования по влиянию серы и пероксида дикумила на изотропию свойств нанокм-позитов в процессе производства листового изделия. Но перед этим предстояло выяснить, как изменяются свойства образцов исходных нанокм-позитов (K_1 , K_2 , K_3), вырубленных вдоль и поперек листового изделия, полученного в процессе экструзии (результаты исследования сведены в таблицу 4). Анализируя данные в этой таблице, можно установить, что у образцов, вырубленных вдоль и поперек листа, разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокм-позитов несколько различаются, т.е. характеризуются анизотропией свойств. При этом образцы, расположенные поперек листа, характеризуются относительно низкими значениями разрушающего напряжения, но сравнительно высокими значениями относительного удлинения. Однако образцы, полученные в процессе серной вулканизации, наоборот, при определенной концентрации характеризуются изотропными свойствами. Так, например, анализируя данные, приведенные в таблице 4, можно заметить, что в нанокм-позитах на основе ПЭВП и СЭГ с увеличением концентрации серы свыше 5,0% масс. наблюдается выравнивание свойств как по разрушающему напряжению, так и по относительному удлинению. В нанокм-позитах на основе ПЭНП этот эффект не проявляется даже при концентрации серы, равной 7,0% масс. Обусловлено это обстоятельство в первую очередь кристаллическостью полимерной матрицы. Чем выше кристалличность полимерной основы, тем при относительно более низкой концентрации серы проявляется эффект изотропии в изменении свойств. При относительно низкой кристалличности исходного полиолефина, в данном случае ПЭНП, редкосетчатая структура не влияет на

ориентацию макроцепей вдоль направления экструзии листового изделия.

Несколько иначе следует рассматривать формирование надмолекулярной структуры у вулканизованных пероксидом дикумила (ПД) нанокм-позитов в процессе экструзии листового изделия. По сравнению с серной перекисная вулканизация протекает более интенсивно. При этом вулканизация протекает не только по месту разрыва двойных связей, но и у третичных углеродных атомов с образованием жестких поперечных связей типа:



Такая поперечная связь увеличивает жесткость полимерного материала. В ряде случаев при очень большой плотности поперечных связей в нанокм-позите нарушается кристаллическая структура с переходом в стеклообразное состояние [9, 10]. Поэтому в данном случае для получения сопоставимых данных количество ПД, вводимого в состав нанокм-позита, изменяли в пределах 0,5–1,0% масс.

Как видно из таблицы 5, при введении ПД в количестве 0,5% масс наблюдается незначительное повышение разрушающего напряжения и снижение относительного удлинения. Когда содержание ПД в составе нанокм-позита составляет 1,0% масс., наряду со снижением разрушающего напряжения происходит резкое снижение относительного удлинения. Это может быть связано с тем, что в процессе кристаллизации сшитого полиолефина меняется не только механизм кристаллизации, но и закономерность формирования их структуры [10–12]. В процессе кристаллизации уплотняются в кристаллические образования только те сегменты макромолекул, которые не имеют поперечно сшитых цепей. При концентрации ПД, равной 0,5% масс., содержание гель-фракции в составе сшитого нанокм-позита не превышало 25–35% масс., что способствовало сохранению ПТР образцов на уровне, достаточном для их переработки методом экструзии. При росте кристаллических образований сшитая часть вместе с частицами наполнителя выталкивается

Таблица 4. Влияние концентрации серы на разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов нанокм-позитов K_1 , K_2 , K_3 , вырубленных вдоль и поперек экструзионного листового изделия.

Состав композиции, % масс.	Разрушающее напряжение вдоль, σ_p , МПа	Относительное удлинение вдоль, %	Разрушающее напряжение поперек, σ_p , МПа	Относительное удлинение поперек, %
K_1	36,0	210	33,4	230
K_2	14,4	145	13,1	135
K_3	33,6	350	30,4	295
$K_1 + 1,0$ сера	37,0	225	36,4	235
$K_1 + 3,0$ сера	38,4	245	38,0	250
$K_1 + 5,0$ сера	39,5	250	39,2	255
$K_1 + 7,0$ сера	38,1	250	38,0	250
$K_2 + 1,0$ сера	14,9	155	13,0	160
$K_2 + 3,0$ сера	15,6	170	15,1	160
$K_2 + 5,0$ сера	16,0	190	15,5	190
$K_2 + 7,0$ сера	16,0	185	15,5	190
$K_3 + 1,0$ сера	34,2	355	33,8	355
$K_3 + 3,0$ сера	35,5	370	35,3	375
$K_3 + 5,0$ сера	36,0	370	35,8	370
$K_3 + 7,0$ сера	35,9	370	35,9	375

K_1 – ПЭВП + 5,0% масс., ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

K_2 – ПЭНП + 10% масс., ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

K_3 – СЭГ + 7,0% масс., ТУ + 5,0% масс. алюминий + 2,0% масс. РПП–МА

Таблица 5. Влияние концентрации ПД на разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов нанокм-позитов K_1 , K_2 , K_3 , вырубленных вдоль и поперек экструзионного листового изделия.

Состав композиции, % масс.	Разрушающее напряжение вдоль, σ_p , МПа	Относительное удлинение вдоль, %	Разрушающее напряжение поперек, σ_p , МПа	Относительное удлинение поперек, %	ПТР, г/10 мин.
$K_1 + 0,5$ ПД	39,0	135	39,0	135	1,0
$K_1 + 1,0$ ПД	35,4	20	35,3	25	0,2
$K_2 + 0,5$ ПД	15,7	155	14,9	170	0,6
$K_2 + 1,0$ ПД	15,9	30	15,9	30	0,05
$K_3 + 0,5$ ПД	36,2	90	36,2	95	1,3
$K_3 + 1,0$ ПД	35,5	20	35,4	20	0,1

в аморфную область. При скоплении в этой области происходит затруднение релаксационных процессов и блокирование подвижности сшитых проходных цепей, ответственных за относительное удлинение [13, 14]. В конечном итоге при содержании ПД, равном 1,0% масс., это проявляется в ухудшении режима протекания деформационных процессов и резком снижении относительного удлинения сшитых нанокомпози́тов. Характерно, что в этих образцах содержание гель-фракции составляло 45–65% масс. Такое высокое содержание гель-фракции в кристаллических полимерах является неприемлемым, поскольку приводит к заметному снижению свойств сшитых нанокомпози́тов. Поэтому, согласно данным таблицы 5, лучшими свойствами в сравнении обладают нанокомпози́ты, сшитые 0,5% масс. ПД. В этом случае на достаточном уровне сохраняется ПТР нанокомпози́тов, при котором обеспечивается способность этого материала к переработке.

Серную и перекисную вулканизацию нанокомпози́тов в экструзионном агрегате следует рассматривать, как «реакционную динамическую вулканизацию», так как смешение компонентов и химическое сшивание протекает одновременно в едином технологическом процессе.

На основании вышеизложенного можно прийти к следующему выводу:

Изучено влияние концентрации алюминия и наноразмерных частиц ТУ, типа исходной полимерной основы на разрушающее напряжение, относительное удлинение, сопротивление отслаиванию и удельную электропроводность нанокомпози́тов на основе ПЭВП, ПЭНП и СЭГ. Найдены оптимальные соотношения компонентов, при которых достигаются сравнительно высокие значения физико-механических характеристик нанокомпози́тов.

Установлен температурный режим материального цилиндра, число оборотов шнека, давление экструзии и ПТР материала, при котором обеспечиваются сравнительно высокие значения разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокомпози́тов.

В результате реакционной экструзии серных и перекисных вулканизатов нанокомпози́тов представляется возможным при определенном содержании агента вулканизации получить новые типы динамически вулканизованных полимерных материалов, обладающих изотропными свойствами.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. // Пластические массы, 1989, №1, с. 19–22.
- Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Молодова А.А. Фазовое состояние и реологические свойства смесей полиметакрилатов, образующихся в процессе полимеризации. // Вестник нижегородского университета им. Н. Лобачевского, 2014, №4, с.154–158.
- Рудакова Т.А. Евтушенко Ю.М. Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2018, №8, с. 12–16. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=2807
- Спиридонов А.М., Соколова М.Д., Охлопкова А.А. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного органомодифицированным цеолитом. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №8, с. 7–11. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=2963
- Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей ПЭ и металлоцепоного этилен-пропиленового сополимера. //Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2017-9-10>
- Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mammadli U.M., Arzumano N.B. Nanostructured composites and polymer materials. // International Polymer Science and technology, 2017, Vol. 44, No2, p. 37–47.
- Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Гулиев А.Д., Осипчик В.С. Реакционная экструзия органо-неорганических гибридных гелей на основе модифицированных полиолефинов и аппретированных минеральных нанонаполнителей. // Пластические массы, 2021, №1–2, с. 57–61. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-57-61>
- Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф. Модификация технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций. //Пластические массы, 2018, №7–8, с. 44–47.
- Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Influence of the aluminum powder concentration on the mechanism and kinetic regularities of the crystallization of composites based on low density polyethylene. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 2020, V. 63, No 2, p. 77–83.
- Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. //Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпози́тов: фрактальная модель. // Материаловедение, 2019, №7, с.19–22. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=2948
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. //Материаловедение, 2019, №1, с. 3–5. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=2871.
- Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Намазлы У.В. Механизм и кинетика ступенчатой кристаллизации композитов на основе полиэтилена высокой плотности и алюминия. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020, №12, с. 2–7. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=3160

Разработка композиционного материала на основе хромсодержащих отходов и полиуретанового связующего

Development of composite materials based on chrome-containing waste and polyurethane binder

В.И. ЧУРСИН, К.А. ГРОМОВА

V. I. CHURSIN, K. A. GROMOVA

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

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

mars8848@rambler.ru

Представлены результаты исследования влияния вида и расхода связующего и пластификаторов на физико-химические характеристики композиционных материалов, полученных с использованием хромсодержащих волокнистых отходов кожевенного производства. Рассмотрено влияние параметров сушки композитов на их свойства. Установлено отсутствие соединений хрома в водных вытяжках композитов, подтверждающее экологическую безопасность новых композиционных материалов.

Ключевые слова: кожевенная промышленность, хромсодержащие отходы, композиты, переработка, водовываемые, связующее, пластификатор, плотность

The results of a study of the effect of the type and consumption of binder and plasticizers on the physicochemical characteristics of composite materials obtained using chromium-containing fibrous wastes from leather production are presented. The absence of chromium compounds in water extracts of composites has been established, which confirms the environmental safety of new composite materials.

Keywords: leather industry, chrome-containing waste, composites, recycling, water treatment, binder, plasticizer, density

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-39-41

Введение

Утилизация промышленных отходов представляет собой весьма актуальную с экономической и экологической точки зрения проблему. В процессе переработки кожевенного сырья в готовую кожу на отдельных стадиях производства образуется значительное количество твердых отходов, которые можно классифицировать по различным признакам, в первую очередь, разделять их на недубленые, дубленые, окрашенные и отходы готовой кожи [1]. К первым можно отнести сырьевую обрезь, мездру, гольевую обрезь, некачественный спилкок. К дубленным отходам относятся хромовая стружка и хромовая обрезь. Последнюю группу твердых отходов составляют кожевенная пыль и кожевенная обрезь. Из одной тонны кожевенного сырья в готовую кожу переходит только 200 кг, в то время как количество недубленых отходов составляет 250 кг, а дубленых – 200 кг [2]. Однако волокнистые композиционные материалы на основе природных компонентов, несмотря на способность придавать материалам такие характеристики, как эластичность, термостойкость, биоразлагаемость, занимают мизерную долю на рынке композитов [3].

Хромовая стружка, образующаяся в процессе выравнивания толщины дубленого полуфабриката, представляет собой основную часть твердых отходов кожевенного производства. Хромовая стружка наименее востребована в других отраслях промышленности в связи с высоким содержанием солей хрома и сложностью их удаления. Из-за высокой устойчивости дубленого полуфабриката к микробиологической деструкции захоронение хромовой стружки на полигонах также проблематично. Кроме того, при действии атмосферной влаги возможно загрязнение соединениями хрома подземных вод [4]. В научной литературе сообщается о возможности использования хромсодержащих отходов при изготовлении композиционных материалов [3, 5]. Композиционные материалы – это материалы, состоящие из двух или нескольких компонентов, отличающихся по своей природе или химическому составу, оп-

тимальное сочетание которых позволяет получить комплекс требуемых физико-химических и механических свойств. Варьируя компоненты состава и структуры полимерного композита можно получать материалы с различными физико-механическими характеристиками и широким спектром дальнейшего использования. В связи с этой возможностью большое значение придается исследованию их свойств в зависимости от параметров структуры, состава и природы компонентов. При этом необходимо учитывать всю совокупность факторов, влияющих на эти свойства: химическую природу полимерной матрицы и дисперсного наполнителя, возникающие между ними адгезионные взаимодействия, условия получения, экологические аспекты использования композиционных материалов [6, 7].

Ранее нами были разработаны композиционные материалы с использованием в качестве полимерной матрицы водных дисперсий полимеров [5]. Механические и физико-химические свойства полученных материалов позволяют использовать их в производстве стелечных материалов для обуви, в качестве интерьерных панелей в строительстве. К сожалению, отечественной промышленностью эти разработки не востребованы, несмотря на их достаточно высокие характеристики и экономические показатели. В то же время, существуют такие области применения композитов, где, наряду с другими факторами, решающим является стоимость материала, что может способствовать продвижению этой продукции на рынке. Одной из основных проблем получения новых композиционных материалов с требуемыми характеристиками является установление взаимосвязи между составом и структурно-механическими свойствами композитов.

Целью данного исследования является разработка оптимального состава композиционного материала на основе хромовой стружки, который может быть использован в различных отраслях промышленности, что позволит решить проблему утилизации хромсодержащих твердых отходов.

Объекты и методы исследования

В работе использовали хромовую стружку, полученную в результате выравнивания толщины полуфабриката на кожевном заводе АО «Труд» (г. Серпухов). В качестве связующего выбрана полиуретановая композиция производства ООО НПФ «Адгезив» (г. Владимир). Для пластификации композитов применяли ализариновое масло, Олеокс-7, катамин АБ, глицерин.

Физико-механические свойства композиционных материалов исследовали стандартными методами, принятыми при оценке качества материалов для верха и низа обуви [8]. Дополнительно исследовали влияние состава компонентов на намокаемость, значение pH водной вытяжки и присутствие в композите соединений хрома (6⁺) [8, 9].

Экспериментальная часть

Композиционные материалы получали путем смешивания предварительно увлажненной в присутствии пластификатора (ализариновое масло) хромовой стружки с полиуретановым связующим (ПС). Полученную композицию помещали в чашки Петри и после выдерживания в течение двух часов при комнатной температуре высушивали в термощкафу при температуре 60°C. Исследовали влияние массовой доли связующего на кинетику сушки и физико-механические свойства полученного композита. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и в табл. 1.

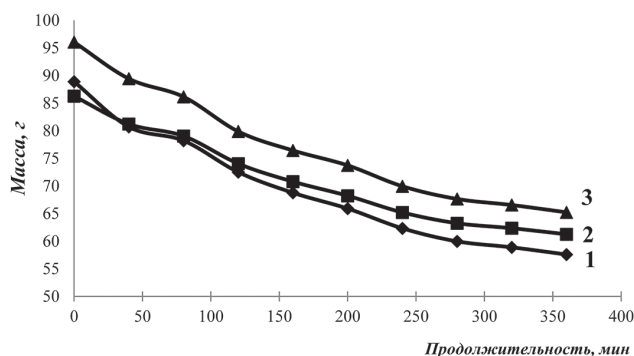


Рис. 1. Влияние расхода связующего АДВ-65 на кинетику сушки: 1 – 30 г АДВ-65; 2 – 35 г АДВ-65; 3 – 40 г АДВ-65.

В ходе эксперимента было зафиксировано образование пены, причем интенсивность и длительность пенообразования увеличивались с ростом массовой доли ПС. Как следует из зависимостей, приведенных на рис. 1, процесс удаления влаги из композитов с массовой долей ПС 30 и 40% в начальный период времени практически не отличается, только через 120 минут проявляются различия в их характере, обусловленные расходом связующего.

Таблица 1. Влияние массовой доли ПС на свойства композитов.

Показатель	Массовая доля связующего, %		
	30	35	40
Толщина, см	1,54	1,6	2,04
Масса, г	54,92	58,98	62,24
Плотность, г/см ³	0,525	0,543	0,431
Намокаемость, %, за 6 часов	52,52	45,58	53,17
Водовываемые в-ва, %	1,29	0,10	0,84

Анализируя данные, представленные в табл. 1, можно сделать вывод, что наименьшей плотностью обладает композит, полученный при увеличенном расходе ПС. С большой степенью вероятности можно предположить, что низкое значение плотности объясняется интенсивным пенообразованием и формированием структуры с высокой пористостью. Данные о содержании водовываемых, полученные в результате повторного высушивания композитов после определения намокаемости, свидетельствуют о том, что в раствор переходят вещества, содержащиеся в составе композитов, предположительно соединения несвязанного хрома, либо часть пластификатора. Из литературных данных известно, что максимальное поглощение соединений Cr (VI) и Cr (III) приходится на длины волн 540 нм и 580 нм соответственно. Результаты спектрофотометрии показали отсутствие полос поглощения на этих частотах. Для подтверждения отсутствия соединений хрома (6⁺) в водной вытяжке проведена качественная реакция с использованием дифенилкарбазида [8], данные которой подтвердили ранее сделанные выводы.

Принимая во внимание комплекс показателей полученных композитов, а также стоимость ПС, оптимальной по составу следует признать композицию с массовой долей связующего 35%.

На следующем этапе работы исследовали влияние вида и расхода пластификаторов на свойства композитов. Пластификаторы вводили во влажную стружку при интенсивном перемешивании на быстросходной мешалке.

В ходе эксперимента установлено, что при использовании катамина АБ в процессе пластификации наблюдается образование пены, характерное для этого поверхностно-активного вещества. При добавлении ПС в композицию интенсивного вспенивания, в отличие от предшествующих экспериментов, не наблюдалось. Не происходило пенообразование и при использовании в качестве пластификатора олеокса-7.

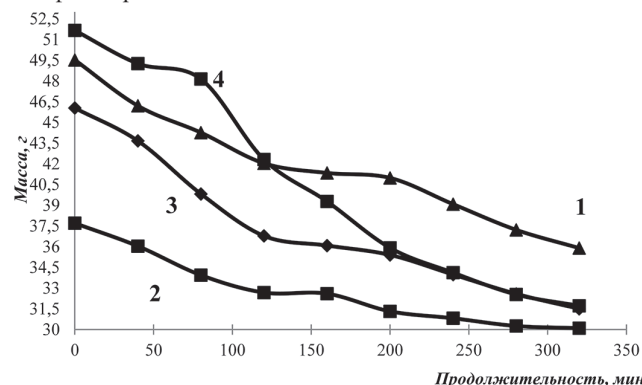


Рис. 2. Влияние типа пластификатора на кинетику сушки: 1 – катамин АБ; 2 – глицерин; 3 – ализариновое масло; 4 – Олеокс-7.

Из рис. 2 следует, что удаление влаги из полученных композитов происходит с различной степенью интенсивности. Наибольшее количество влаги (около 40%) удаляется при сушке композита, в составе которого использовался пластификатор Олеокс-7. Кинетика сушки практически одинакова для композитов, приготовленных с применением катамина АБ и ализаринового масла. Наиболее прочно удерживается влага в композите, полученном в присутствии глицерина, который является структурным пластификатором белковых материалов.

Таблица 2. Влияние вида пластификатора на свойства композитов.

Показатель	Пластификатор			
	Катамин АБ	Глицерин	Ализариновое масло	Олеокс-7
Толщина, см	1,00	0,96	1,16	1,22
Масса, г	31,00	30,06	33,82	30,26
Плотность, г/см ³	0,617	0,552	0,514	0,408
Намокаемость, %, за 6 часов	46,46	41,81	44,45	52,23
Водовываемые, %	0,71	8,07	0,23	3,0

Таблица 3. Влияние массовой доли пластификаторов (%) на свойства композитов.

Показатель	Ализариновое масло			Олеокс-7		
	5	10	15	2,5	5	7,5
Толщина, см	1,28	1,30	1,32	1,32	1,22	1,08
Масса, г	30,15	33,57	37,83	28,88	30,26	27,48
Плотность, г/см ³	0,415	0,476	0,517	0,386	0,408	0,419
Намокаемость, %, за 6 часов	58,51	51,17	51,62	57,72	52,23	57,25
Водовываемые, %	3,65	4,60	5,65	3,69	3,00	4,57

Анализ представленных данных (табл. 2) показывает, что наименьшей плотностью характеризуются композиты, полученные с использованием ализаринового масла и Олеокса-7. Однако композиты, пластифицированные Олексом-7, имеют более высокие показатели намокаемости и содержания водовываемых веществ. С целью определения оптимального расхода этих пластификаторов были проведены дополнительные эксперименты и исследованы основные характеристики полученных композитных материалов (табл. 3). Сопоставление результатов экспериментов, приведенных в табл. 3, позволяет сделать следующие выводы.

Увеличение расхода ализаринового масла приводит к получению композита большей толщины, массы и плотности. При этом возрастает количество водовываемых веществ. Композиты, полученные в присутствии Олеокса-7, характеризуются меньшей плотностью, что позволяет говорить об их более высоких теплозащитных свойствах. Кроме того, пластификация композитов Олеоксом-7 проходит с минимальным пенообразованием, а сами композитные материалы достаточно легко извлекаются из чашек Петри.

На рис. 3 представлен внешний вид композиционных материалов, полученных на основе хромовой стружки, полиуретанового связующего и Олеокса-7 в качестве пластификатора.

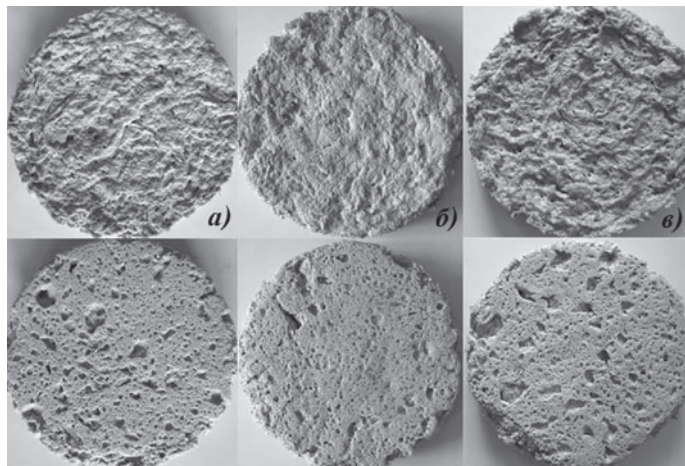


Рис. 3. Образцы композитов, полученных при высушивании при температуре 60°C и массовой доле Олеокса, %: а) 2,5; б) 5; в) 7,5 (верхний ряд – вид с лицевой стороны, нижний – со стороны подложки).

Как следует из рис. 3, образцы композитов с массовой долей Олеокса-7 2,5% и 5% характеризуются более равномерной и плотной лицевой поверхностью. Кроме того, для этих образцов зафиксированы минимальные значения плотности и низкие значения содержания водовываемых веществ (табл. 3), что позволяет отнести составы композитов на основе твердых хромсодержащих отходов с полиуретановым связующим и массовой долей Олеокса-7 в пределах 2,5–5% к оптимальным.

Выводы

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить оптимальный состав композиционного материала на основе хромовой стружки, выбрать наиболее эффективный вид пластификатора и уточнить его массовую долю в составе композиции. Применение в составе композитов хромовой стружки позволит ос-

воить производство новых экологически безопасных материалов с требуемыми физико-химическими характеристиками при минимальных сырьевых затратах. Указанные композиты могут найти применение в качестве тепло- и шумоизоляционных панелей в строительстве, для покрытий спортивных площадок, для изготовления стелечных обувных материалов.

Литература

1. Богданова И.Е. Современные направления переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства //Кожевенно-обувная промышленность. 2007. №2. С. 30–31.
2. Ozgunay H., Colak S., Mutlu M.M., Akyuz F. Characterization of Leather Industry Wastes //Polish Journal of Environmental Studies. – 2007. V.16. P. 867–873.
3. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н. Армированные натуральными волокнами композиционные материалы на основе полимолочной кислоты// Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, №3. С. 92–96.
4. Богданов Н.В. Оценка свойств полуфабриката, вспомогательных материалов и процессов в меховой промышленности. Сборник методик. М. ОАО "НИИ меховой промышленности". 2004. 66 с.
5. Чурсин В.И., Маллашахбанов Ш.А., Сафронов Д.А. Новые композиционные материалы из отходов кожевенного производства //Кожевенно-обувная промышленность. 2005. № 6. С. 45–47.
6. Ambrosio J.D., Lucas A.A., Otaguro H., Costa L.C. Preparation and characterization of poly (vinyl butyral) – leather fiber composites // Polymer Composites. 2011. V. 32. P. 776–785
7. Разиньков Е.М., Королева К.А. Проблема использования композиционных материалов на карбамидоформальдегидных олигомерах в жилых помещениях. Пластические массы. 2020, №5–6, с. 60–64. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-60-64>.
8. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха М. ИНФРА-М. 2016. 175 с.
9. Sivakumar V., Swathi T., Mohan R., Mandal A. Preparation and Characterization of Nano reinforced Leather Waste Fiber-epoxy Nano Composite // Journal of American Leather Chemist Association. 2015. V. 110. P. 401–408.

Новый комбинированный способ токарной обработки термопластичных материалов

New combined method of the thermoplastics turning

О.Ю. ЕРЕНКОВ, Е.В. ЯВОРСКАЯ

O.YU. ERENKOV, E.V. YAVORSKAYA

Тихоокеанский государственный университет, Россия, Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

В статье представлены результаты экспериментальных исследований токарной обработки термопластов с применением опережающего вакуумирования поверхности заготовки. Экспериментально доказано, что точение термопластов с опережающим вакуумированием поверхности заготовок повышает качество обработки поверхности детали по сравнению с традиционным способом точения.

Ключевые слова: точение, термопласт, вакуумирование, шероховатость, стружкообразование

The article presents the results of experimental studies of thermoplastic turning with the use of advancing vacuum treatment of the work piece surface. It has been experimentally proven that turning thermoplastics with advancing vacuum treatment of the surface of the work pieces leads to a better machined surface of the part in comparison with the traditional turning method.

Keywords: turning, thermoplastic, evacuation, roughness, chip formation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-42-44

Как известно [1], комбинированные способы токарной обработки конструкционных материалов используют для снятия заданного слоя материала несколькими одновременными или последовательными энергетическими воздействиями различной природы. Комбинированные способы точения значительно повышают производительность и точность обработки, увеличивают стойкость инструмента по сравнению с отдельными индивидуальными способами. Помимо этого, в ряде случаев освоение комбинированных способов токарной обработки позволяет достигнуть новых технических эффектов, определяющих значительное увеличение прочностных, износостойких и других эксплуатационных параметров деталей.

В настоящее время разработаны и исследованы [2] многочисленные комбинированные способы токарной обработки полимерных материалов. Техническая сущность данных способов заключается в направленном изменении свойств обрабатываемого материала путем применения предварительных внешних (механических, термомеханических, химических, физико-технических) воздействий на материал заготовки с целью обеспечения благоприятных условий для получения обработанной поверхности детали высокой точности и качества.

Цель данной работы – экспериментальная проверка эффективности нового комбинированного способа токарной обработки термопластичных полимерных материалов, основанного на применении опережающего вакуумирования заготовок.

Описание нового способ токарной обработки

Технической сущностью нового [3] комбинированного способа токарной обработки термопластичных материалов является реализация операции опережающего вакуумирования внешней поверхности заготовки перед операцией точения.

Способ реализуется следующим образом (рис. 1). На заготовку 1 из термопластичного материала, закрепленную в патроне 2 токарного станка, устанавливают отсасывающую насадку 3, соединенную с источником вакуума, например, вакуумным насосом (на рис. 1 не показан). Рабочие поверхности насадки 3 образуют герметичный контакт с поверхностью заготовки 1. Затем насадке 3 сообщают поступательное движение, при котором производят вакуумирование поверхности заготовки 1, и одновременно производят токарную обработку заготовки 1 режущим инструментом 4 с образованием стружки.

В структуре термопластичных материалов имеются поверхностные и внутренние микротрещины, обусловленные спецификой технологии получения данных материалов [4, 5]. По этим трещинам происходит диффузия влаги в полимер из окружающей среды. Наличие влаги в структуре полимерного материала приводит к снижению степени межмолекулярного взаимодействия, и, следовательно, к снижению комплекса физико-механических свойств. При точении происходит сжатие материала заготовки 1 под действием резца 2. Это является причиной развития новых и распространения имеющихся внутренних микротрещин за счет вынужденной диффузии влаги, что является причиной снижения качественных показателей обработанной точением поверхности.

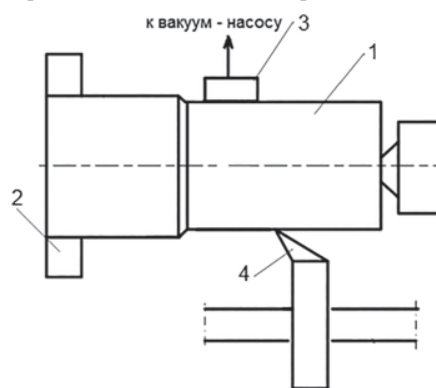


Рис. 1. Схема реализации способа токарной обработки.

Применение операции опережающего вакуумирования поверхности заготовки 1 из термопластичных полимерных материалов позволяет удалить свободную и связанную влагу, находящуюся внутри заготовки 1, непосредственно перед резанием и тем самым предотвратить процесс образования и развития микротрещин в структуре обрабатываемого материала, что является необходимым условием для получения конечного изделия с повышенными физико-механическими свойствами и параметрами качества обработанной поверхности.

Методика экспериментальных исследований

В качестве исследуемого материала выбраны капролон В (ТУ 5.966-13411-93), фторопласт-4 (ГОСТ 1007-80) – термопластичные полимерные материалы, из которых изготавливаются многочис-

ленные и разнообразные детали различного служебного назначения для нужд химического и нефтегазового машиностроения.

Точение проводили на токарном патронно-центровом станке с ЧПУ модели PT755Ф311. Рациональные значения основных параметров процесса резания, материал и геометрия режущей части инструмента были выбраны на основе ранее проведенных исследований [2].

Шероховатость обработанной поверхности контролировали при помощи профилометра TR 200. В работе определялись наиболее значимые параметры шероховатости в соответствии с ГОСТ 2789-73 и международным стандартом ISO 4288-2014.

В работе производили исследование стружки, полученной при точении заготовок из капролона и фторопласта, с использованием электронного микроскопа Primo Star.

Для создания вакуума в отсасывающей насадке применялся вакуумный водоструйный насос Water-pump 3A, который применяется для перегонки, фильтрования под вакуумом, упаривания, осушения, сублимации и других физико-химических процессов. При проведении экспериментов величина вакуума поддерживалась равной 105 Па.

Для исследования теплофизических свойств образцов использовалась установка Netzsch LFA-457 (Германия), принцип действия которой основан на методе лазерной вспышки. При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом. В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которая регистрируется с помощью инфракрасного детектора. Чем выше теплопроводность образца, тем больше увеличение сигнала. Таким образом, фиксируется теплопроводность изучаемого образца. Как известно [6], теплопроводность характеризует скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах. Знание теплопроводности крайне важно, так как без неё невозможно определить теплопроводность образца. Приведенные значения теплопроводности рассчитываются прибором автоматически исходя из полученных значений теплопроводности.

Результаты экспериментальных исследований

Качество обработанной поверхности оценивали по значениям параметров шероховатости. Номенклатура и характеристика параметров шероховатости подробно изложены в работе [2].

В таблице 1 приведены значения параметров шероховатости поверхности деталей из полимерных материалов после токарной обработки.

Проведем анализ основных параметров шероховатости для каждого исследуемого материала.

Материал заготовки капролон. Анализ значений параметров R_a , R_z и R_{max} показывает эффективность применения предварительного вакуумирования заготовок: при этом параметр R_a снижается в 1,37 раза, параметр R_z – в 2,47 раза, параметр R_{max} – в 1,83 раза.

Материал заготовки фторопласт. Анализ значений параметров R_a , R_z и R_{max} показывает эффективность применения предварительного вакуумирования заготовок: при этом параметр R_a снижается в 1,29 раза, параметр R_z – в 1,56 раза, параметр R_{max} – в 1,63 раза.

Таблица 1. Параметры шероховатости обработанной точением поверхности.

Материал	Вид обработки	Параметры шероховатости, мкм						
		R_a	R_z	R_{max}	R_p	R_v	S_m	R_{sk}
Капролон	Точение после вакуумирования	5,59	9,18	19,62	7,39	11,60	1,28	-0,11
	Точение обычное	7,6	22,72	35,97	14,02	21,95	0,34	0,27
Фторопласт	Точение после вакуумирования	6,74	12,94	23,16	9,78	12,30	0,33	-0,09
	Точение обычное	8,70	20,20	37,90	14,80	23,10	0,20	-0,13

Таблица 2. Значения теплофизических параметров термопластов.

Контролируемый параметр	Материал и вид токарной обработки			
	Капролон		Фторопласт	
	Обычное точение	Точение после вакуумирования заготовки	Обычное точение	Точение после вакуумирования заготовки
Теплопроводность, мм ² /с	0,1	0,116	0,072	0,084
Теплопроводность, Вт/м*К	0,381	0,434	0,271	0,317

Значения остальных геометрических параметров шероховатости обработанной поверхности исследуемых материалов (таблица 1) также подтверждают тот факт, что применение предварительного вакуумирования заготовок обеспечивает снижение уровня шероховатости обработанной поверхности.

Микрофотографии стружек капролона и фторопласта, полученные при различных условиях точения (рис. 2, 3), являются экспериментальным подтверждением вышеизложенного.

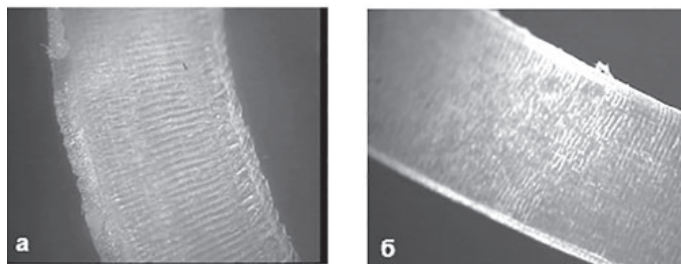


Рис. 2. Микрофотографии стружки капролона: а – традиционное точение; б – точение после опережающего вакуумирования заготовки.

Традиционное точение заготовок из исследуемых термопластов сопровождается образованием стружки, которую можно классифицировать как непрерывную сливную, рис. 2а и 3а. При точении заготовок из исследуемых термопластов после их опережающего вакуумирования также образуется непрерывная сливная стружка, рис. 1б и 2б, но размеры отдельных сдвиговых элементов, формирующих данную стружку, меньше по сравнению со стружкой, формирующейся при обычном точении.

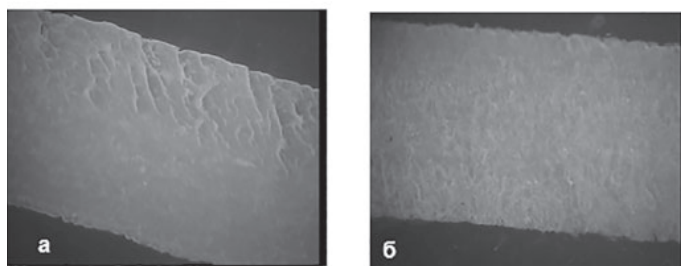


Рис. 3. Микрофотографии стружки фторопласта: а – традиционное точение; б – точение после опережающего вакуумирования заготовки.

Образование сливной стружки с меньшими размерами сдвиговых элементов свидетельствует о более стабильном состоянии технологической системы при обработке термопластов точением и, соответственно, приводит к снижению шероховатости обработанной поверхности [2].

В таблице 2 приведены результаты исследования теплофизических свойств исследуемых термопластов для различных вариантов токарной обработки. Анализ представленных данных позволяет сделать заключение о том, что опережающее вакуумирование заготовок исследуемых термопластов позволяет впоследствии получить поверхность с несколько повышенными значениями теплофизических параметров, что хорошо согласуется с вышеприведенными результатами. Теплопроводность и теплопроводность являются высокочувствительными индикаторами

структурных изменений полимерных материалов и напрямую зависят от их плотности, пористости, структуры и формы пор, температуры, влажности, фазового состава влаги и других факторов [6].

Выводы

Применение операции опережающего вакуумирования поверхности заготовки из термопластичных полимерных материалов позволяет удалить свободную и связанную влагу, находящуюся внутри заготовки, непосредственно перед резанием, тем самым предотвратить процесс образования и развития микротрещин в структуре обрабатываемого материала, что является необходимым условием для получения конечного изделия с повышенными физико-механическими свойствами и параметрами качества обработанной поверхности.

Разработан и запатентован новый способ токарной обработки заготовок из термопластов, техническая сущность которого заключается в реализации опережающего вакуумирования поверхности заготовки с целью предупреждения развития и распространения микротрещин в структуре материала.

Экспериментально доказано, что точение термопластов с опережающим вакуумированием поверхности заготовок приводит к получению более качественной обработанной поверхности детали по сравнению с традиционным способом точения. Об этом свидетельствуют значения параметров шероховатости и характер процесса стружкообразования.

Литература

1. Подураев В.Н. Резание труднообрабатываемых материалов: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1974, с. 574. <https://booktech.ru/books/mechanicheskaya-obrabotka/9117-rezanie-trudnoobrabatyvaemyh-materialov-1974-v-n-poduraev.html>.
2. Еренков О. Ю. Комбинированные способы точения полимерных материалов /О. Ю. Еренков. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2021. – 193 с. https://portal.pnu.edu.ru/togudb_storage/nir/book/id_2253/2021-erenkov-monografiya.pdf
3. Патент № 2722543 РФ (51) МПК В 29 С 37/00. Способ токарной обработки термопластичных полимерных материалов / О.Ю. Еренков, Д.О. Яворский, А.М. Каленский. Заявл. 19.11.2019. Опубл.01.06.2020. Бюл. № 16. https://i.moscow/patents/RU2722543C1_20200601
4. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. – М.: Химия, 2002. – 736 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=ru&blang=ru&page=Book&id=11959>
5. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров/ Г.М. Бартнев. – М.: Химия, 1984. – 223 с. https://www.studmed.ru/bartnev-gm-prochnost-i-mehanizm-razrusheniya-polimerov_fe126e7d358.html
6. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. – Минск: Наука и техника, 1971. – 120 с.
7. http://thermalinfo.ru/Sets/bibl_files/novichenok-shulman-teplofizicheskie-svojstva-polimerov.pdf

Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина

Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks

А.В. ДЕДОВ, Д. В. КОЛОТИЛИН, Ю.Н. РЫБАКОВ

A.V. DEDOV, D. V. KOLOTILIN, YU. N. RYBAKOV

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

FAA "25 State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of Russia"

dedovs55@rambler.ru

Исследована проницаемость термопластичных полиуретанов различных марок по авиационному керосину. Предложена модель для прогнозирования уменьшения массы топлива при различной температуре и продолжительности хранения в резервуарах. Состав использованных термопластичных полиуретанов в незначительной степени влияет на продолжительность сохранения герметичности, но определяет скорость уменьшения массы топлива в диффузионной ячейке.

Ключевые слова: резервуар, термопластичный полиуретан, авиационный керосин, хранение, герметичность

The permeability of thermoplastic polyurethanes of various grades for aviation kerosene is investigated. A model is proposed for predicting the decrease in fuel mass at different temperatures and the duration of storage in tanks. The composition of the used thermoplastic polyurethanes has a minor effect on the duration of tightness preservation, but it determines the rate of reduction of the fuel mass in the diffusion cell.

Keywords: tank, thermoplastic polyurethane, aviation kerosene, storage, tightness

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-45-47

Развертывание полевых аэродромов требует хранения и транспортирования относительно небольших количеств авиационного керосина, что решается применением эластичных резервуаров на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) [1–4], которые имеют преимущества по сравнению с резервуарами на основе резиновых материалов [5–9].

По сравнению с металлическими баками в полимерных резервуарах наблюдаются значимые потери топлив [10–14], которые зависят от проницаемости полимера. Кроме того, при развертывании аэродрома в труднодоступной местности керосин доставляется воздушным транспортом [4, 14, 15], что требует высокой точности оценки выделения керосина из резервуара для расчета взрывоопасной концентрации топлива в изолированном грузовом отсеке самолета [15, 16].

Целью работы является оценка проницаемости ТПУ различных марок по авиационному керосину при различной температуре хранения и транспортирования эластичных резервуаров.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы оболочек промышленных эластичных резервуаров, изготовленных из ТПУ 2105, ТПУ 3290 и ТПУ EREZ (Израиль) толщиной 1 мм. Проницаемость ТПУ по авиационному керосину ТС-1 с массовой долей ароматических углеводородов 20% (ГОСТ 10227-86) определяли по ГОСТ 27896. Методика эксперимента предусматривала использование диффузионной ячейки, в которой образцы с одной стороны контактировали с керосином [14].

Испытания проводили при обдуве внешней поверхности образцов воздухом со скоростью 0,5 м/мин, что обеспечило непрерывное удаление выделившегося керосина. В таких условиях эксперимента потери керосина, которые оценивали уменьшением массы керосина в ячейке на единицу площади образца (Q , кг/м²) при температуре 20, 30, 40 и 50 °С, зависят от диффузионной проницаемости ТПУ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кинетические зависимости (Q от τ , где τ – время, сут.) уменьшения массы керосина ТС-1 в диффузионной ячейке для ТПУ различных марок имеют общий вид. Поэтому на рис. 1 представлены зависимости Q от τ , полученные при испытании ТПУ EREZ.

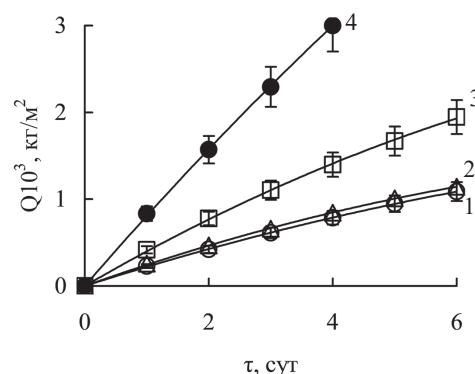


Рис. 1. Кинетические зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в ячейке при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) °С для EREZ.

Вид зависимостей Q от τ , полученных при различной температуре и непосредственном контакте топлива с образцами, отличается от соответствующих зависимостей, установленных в условиях стандартной методики определения диффузионной проницаемости полимерных материалов [17].

Зависимости Q от τ , полученные при использовании стандартной методики, отражают двухстадийный перенос веществ через полимерный материал, на начальной стадии скорость процесса непрерывно возрастает (нестационарная стадия), на второй стадии – скорость процесса становится постоянной (стационарная стадия). Из линейного участка зависимости, отражающего уменьшение массы веществ в ячейке на стационарной стадии процесса, вычисляют коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии веществ в полимере. Предложена модель оценки потерь веществ на стационарной стадии, которая не учитывает потери на нестационарной стадии [17].

Из полученных зависимостей Q от τ следует, что в течение шести суток эксперимента скорость уменьшения массы керосина в ячейке постоянно уменьшается (рис. 1), что ограничивает применение стандартной методики и разработанной модели [17] для расчета характеристик диффузионной проницаемости ТПУ по керосину и прогнозирования потерь керосина при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах. Нестандартный вид зависи-

мостей Q от τ является следствием влияния состава керосина на скорость диффузии отдельных фракций углеводородов в ТПУ [17].

Полученные зависимости Q от τ (рис. 1) описываются степенными уравнениями с несколькими переменными, что ограничивает критериальное значение такой модели. Для оценки проницаемости полимерных материалов на нестационарной стадии переноса моторных топлив [10, 13], а также в случае, когда зависимости Q от τ отличаются от стандартных зависимостей [14], предложен подход, связанный с установлением кинетических зависимостей потерь топлив в шкале условного времени, выраженного как корень квадратный из времени ($\tau^{0,5}$, сут 0,5), которые для ТПУ EREZ представлены на рис. 2.

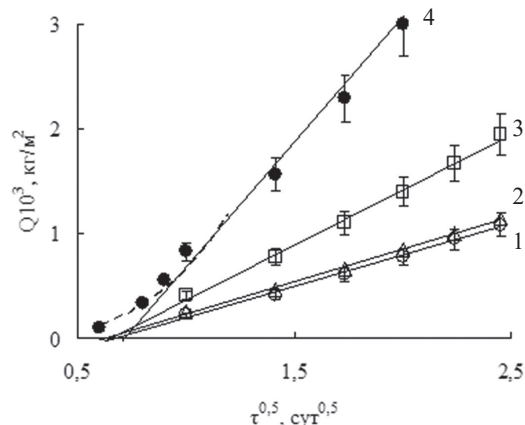


Рис. 2. Кинетические зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в ячейке при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) °C для EREZ TPU в шкале условного времени

В системе координат условного времени зависимости Q от τ трансформируются в линейные. При продолжительности эксперимента меньше определенного условного времени ($\tau_0^{0,5}$, сут 0,5), которое определяется пересечением линейных зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ с осью абсцисс, $Q < 0$ (рис. 2), что не имеет смысла. Уравнения, которые описывают зависимости Q от $\tau^{0,5}$ при условии $Q > 0$, являются моделью оценки потерь керосина при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - \tau_0^{0,5}) \times S \text{ при } \tau^{0,5} > \tau_0^{0,5} \quad (1)$$

где k – коэффициент приведения, кг/(м $^2 \times$ сут 0,5), который соответствует условной скорости потерь керосина с 1 м 2 поверхности резервуара; S – площадь поверхности резервуара, с которой происходит испарение керосина в окружающую среду, м 2 .

Из зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ установлено, что $\tau_0^{0,5}$ незначительно зависит от температуры и марки ТПУ и изменяется в диапазоне значений от 0,7 до 0,9 сут 0,5 (0,5–0,8 суток). Для упрощения модели и повышения надежности прогнозирования потерь керосина при относительно высокой температуре хранения и транспортирования приняли, что $\tau_0^{0,5}$ является величиной постоянной, равной 0,7 сут 0,5 (0,5 суток). В этом случае модель (1) принимает вид:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - 0,7) \text{ при } \tau^{0,5} > 0,7 \text{ суток} \quad (2)$$

Формально $\tau_0^{0,5}$ определяет время уменьшения массы керосина в ячейке при проведении испытаний или при эксплуатации – время герметичности резервуара, связанное с появлением керосина на внешней поверхности резервуара и началом его испарения в окружающую среду. Однако зависимости Q от $\tau^{0,5}$ получены при использовании экспериментальных результатов уменьшения массы керосина в ячейке после суток выдержки (рис. 2). Установили, что при $\tau^{0,5} < 1$ суток экспериментальные результаты уменьшения массы керосина в ячейке отклоняются от линейной зависимости, что наиболее заметно при высокой температуре (рис. 2 зависимость 4). При уменьшении температуры линейные зависимости Q от $\tau^{0,5}$ отражают потери керосина в течение всего времени эксперимента (рис. 2 зависимости 1–3).

Для оценки применения модели 2 при времени транспортирования меньше 1 суток выполнен расчет времени безопасного транспортирования керосина при температуре 50°C, которая является предельно допустимой для транспортирования топлив авиационным транспортом. При объеме грузовой кабины ИЛ-76, равной 180 м 3 , и использовании резервуара объемом 2 м 3 (1600 кг

керосина) и площадью поверхности 6,47 м 2 в количестве 18 штук (общая загрузка керосина 28,8 т) груз занимает объем, равный 36 м 3 , или свободный объем грузовой отсека самолета составляет 144 м 3 .

При допустимом нижнем концентрационном пределе содержания керосина в воздухе 1,2% об. и плотности его паров при 50°C равной 3 кг/м 3 , взрывоопасная концентрация в грузовом салоне создается при выделении из резервуаров 5,2 кг керосина. Согласно модели 2, при общей площади резервуаров 116,5 м 2 время поступления в грузовую кабину 5,2 кг керосина или создание взрывоопасной концентрации паров значительно превышает возможное время загрузки и транспортирования. Расчет показал, что за сутки при температуре 50°C из 18 резервуаров в грузовую кабину самолета выделяется 50 г керосина.

Расширение возможностей модели 2 связано с определением зависимости коэффициента k от температуры (T , К) (рис. 3).

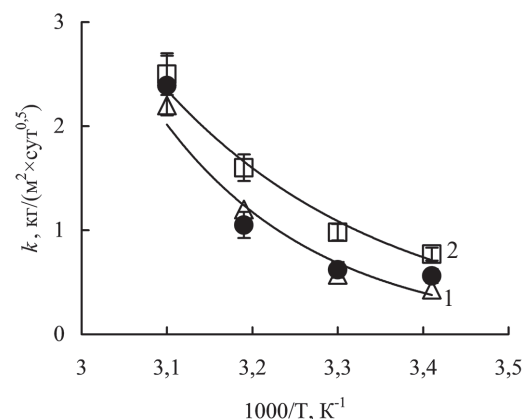


Рис. 3. Температурные зависимости условной скорости уменьшения массы керосина ТС-1 в диффузионной ячейке для ТПУ 2105 (●) и ТПУ 3290 (Δ) (общая зависимость 1) и ТПУ EREZ (2).

Зависимости k от $1000/T$ (рис. 3) имеют экспоненциальный вид и при подстановке уравнений, которые описывают эти зависимости, в модель 2 получили модель для прогнозирования потерь керосина от температуры и продолжительности хранения или транспортирования в резервуарах на основе различных марок ТПУ. Модель имеет вид:

$$Q \times 10^3 = A \times e^{-B/T \times (\tau^{0,5} - 0,7)} \text{ при } \tau^{0,5} > 0,7 \text{ суток} \quad (3)$$

где A , кг/м 2 , и B , К – коэффициенты приведения.

Для ТПУ 2105 и ТПУ 3290 соотношение между k и $1000/T$ описывается общей зависимостью (рис. 3), поэтому для этих полимеров $A = 4,7 \times 10^8$ кг/м 2 , $B = 6200$ К, для ТПУ EREZ отдельной зависимостью и $A = 3,5 \times 10^5$ кг/м 2 , $B = 3900$ К. Численное решение модели (3) при изменении температуры от 280 до 340 К (от 7 до 67°C) и условного времени от 0,75 до 8 сут 0,5 (от 0,56 до 64 суток возможное время нахождения заполненного резервуара при транспортировании воздушным транспортом и время длительного хранения на складе) представлено на рис. 4.

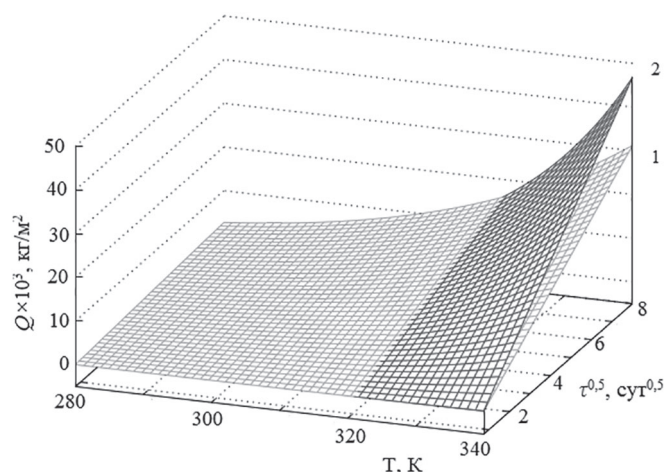


Рис. 4. Зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в диффузионной ячейке при температуре от 7 до 67°C в течение условного времени хранения от 0,75 до 8,00 сут 0,5 (от 0,56 до 64 суток) для EREZ (1), а также ТПУ 2105 и ТПУ 3290 (общая зависимость 2).

Из зависимостей на рис. 4 установили, что для ТПУ EREZ при $T < 320$ К (47°C) в резервуаре потери керосина на 20% превышают потери при использовании ТПУ 2105 и ТПУ 3290. При $T > 320$ К (47°C) керосин предпочтительно хранить в резервуарах на основе ТПУ EREZ.

Модель 2 не учитывает потери, которые связаны с сорбцией керосина оболочкой резервуара, которые не влияют на скорость выделения паров в грузовой кабине самолета, а время растворения керосина в оболочке резервуаров учитывается при установлении величины параметра $\tau_0^{0,5}$.

Выводы:

- предложенный способ обработки экспериментальных результатов определения диффузионной проницаемости полимерных материалов, связанный с установлением зависимости уменьшения массы керосина в ячейке в системе координат условного времени, является приемлемым для прогнозирования потерь из резервуаров на основе термопластичных полиуретанов не только дизельного топлива, но и авиационного керосина;

- потери керосина ТС-1 зависят от марки ТПУ и температуры хранения и транспортирования, при температуре меньше 320 К проницаемость ТПУ 2105 и ТПУ 3290 ниже проницаемости ТПУ EREZ, при температуре больше 320 К (47°C) проницаемость ТПУ 2105 и ТПУ 3290 выше проницаемости ТПУ EREZ.

Литература

1. Pilate F, Toncheva A, Dubois P, Raquez J-M. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world//Eur. Polym. J. 2016. V.80. №2. P. 268–294.
2. Li N., Zeng F.L., Wang Y., Qu D.Z., Zhang C., Li J., Huo J.Z., Bai Y. P. Synthesis and characterization of fluorinated polyurethane containing carborane in the main chain: Thermal, mechanical and chemical resistance properties//Chin. J. Polym. Sci. 2018. V. 36. №3. P. 85–97.
3. Molly S. K., Liu L, Liu Y., Leng L. Active composites based on shape memory polymers: overview, fabrication methods, applications, and future prospects//J. Materials Sci. 2020. V.55. №9. P. 10975–11051
4. Rybakov Yu. N., Volgin S. N. Methods and Technologies for Creating a New Generation of Fuel Storage and Transportation Facilities // Chem. Technol. Fuels and Oils. 2021. V.56. №2. P. 898–908.
5. Centeno F., Rodrigues E.E.C. Reduced-scale study of liquid fuel storage tank fire using fire dynamics simulator//Therm. Eng. 2015. V. 14. №1. P. 40–46.
6. Zhao H., Liu J.S. The feasibility study of extinguishing oil tank fire by using compressed air foam system//Procedia Eng. 2016. V. 135. №1. P. 61–66.
7. Moshashaei P., Alizadeh S.S., Khazini L., Jafarabadi M. Investigate the Causes of Fires and Explosions at External Floating Roof Tanks: A Comprehensive Literature Review // J. Failure Analysis and Prevention. 2017. V. 7. №8. P. 1044–1052.
8. Wang Y, Liu M., Liu F., Zhao C., Zhao D., Han F., Liu C. Research on the effect of wall corrosion and rim seal on the withdrawal loss for a floating roof tank//Environmental Sci. and Pollution Research. 2018. V. 25. №4. P. 18434–18442.
9. Moshashaei P., Alizadeh S.S., Jafarabadi M.A., Khazini L. Prioritizing the Causes of Fire and Explosion in the External Floating Roof Tanks//J. Failure Analysis and Prevention. 2018. V. 18. №11. P. 1587–1600.
10. Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Рушкин Н.С., Плохой Д.С. Снижение проницаемости эластичных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №5. С. 13–16.
11. Grigoratos T., Martini G., Carriero M. An experimental study to investigate typical temperature conditions in fuel tanks of European vehicles//Environmental Sci. and Pollution Research. 2019. V. 26. №4. P. 17608–17622.
12. Chinnasamy C., Tamilselvam P., Ranjith R. Influence of aluminum oxide nanoparticle with different particle sizes on the working attributes of diesel engine fueled with blends of diesel and waste plastic oil//Environmental Sci. and Pollution Research. 2019. V. 26. №8. P. 29962–29977.
13. Колотилин Д.В., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н. Герметичность полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №12. С. 34–37.
14. Колотилин Д.В., Дедов А.В., Кюннап Р.И. Методики оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом // Пласт. массы. 2021. №1–2. С. 46–48.
15. Kim C. K., Chung K., Kim Y., Lee K. The effects of transportation energy policy on fuel consumption and transportation safety//Multimedia Tools and Applications. 2015. V. 74. №4. P. 2535–2557
16. Delchev N., Trendafilov K., Tihanov, G., Stoyanov Y. Grain combines productivity according to various unloading methods – In the field and at the edge of the field//Agricultural Sci. Technol. 2016. V. 8. №3. P. 221–226.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах М.: Химия, 1987. 312 с.

Исследование механизмов проникания токсичных химикатов через многослойный композиционный сорбционно-активный материал

Research of the mechanisms of penetration of toxic chemicals through a multilayer composite sorption-active material

A.B. ГЕНИС¹, A.B. КУЗНЕЦОВ¹, Г.М. ИЛЬЮТКИНА¹, М.М. СМЕРНОВ²

A.V. GENIS¹, A.V. KUZNETSOV¹, G.M. ILYUTKINA¹, M.M. SMIRNOV²

¹ АО «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

² ООО «Зелинский групп», г. Тамбов

¹ Joint-Stock Company "Research Institute of Synthetic Fiber with the Pilot Plant" (JSC "VNIISV"), Tver

² Zelinsky Group Ltd, Tambov

npo@vniisv.ru

Определен механизм проникания жидкости и паров имитатора токсичных химикатов через образцы многослойных сорбционно-активных материалов, полученных методом двустороннего дублирования, отличающихся различной структурой и составом.

Выбрана оптимальная структура многослойного композиционного сорбционно-активного материала для изготовления средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, а также отработана технология его получения.

Ключевые слова: композиционный материал, защитный материал, наполненный полимер, активированный уголь

The mechanism of penetration of liquid and vapors of a simulator of toxic chemicals through samples of multilayer sorption-active materials obtained by the method of double-sided duplication, differing in different structure and composition, has been determined.

The optimal structure of a multilayer composite sorption-active material has been selected for the manufacture of personal protective equipment for the skin of a filtering type, which provides high hygienic and protective properties as close as possible to materials of an insulating type, as well as a technology for its production.

Keywords: composite material, protective material, filled polymer, activated carbon

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-48-51

Производство современных средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) от токсичных химикатов (ТХ) невозможно без освоения технологий получения новых высокоэффективных композиционных защитных материалов, обеспечивающих возможность более длительного пребывания человека в токсичной среде.

По принципу защитного действия различают два основных типа СИЗК – изолирующие и фильтрующие. СИЗК изолирующего типа обеспечивают высокую степень защиты от жидкостей, аэрозолей и паров ТХ благодаря низкой скорости их проникания через защитный материал. Однако длительное нахождение человека в таком СИЗК невозможно из-за опасности перегрева, так как материалы, из которых они производятся (прорезиненные ткани или полимерные плёнки) – воздухо- и паронепроницаемые [1].

СИЗК фильтрующего типа, в отличие от изолирующих, изготавливаются из так называемых «дышащих» материалов, пропускающих для паров влаги, испаряющейся с кожных покровов. СИЗК, выпускаемые из таких материалов, обеспечивают возможность более длительного пребывания человека в среде ТХ за счёт конвективного воздухообмена между внешней средой и подкостюмным пространством. Развитие СИЗК уже несколько десятилетий идет именно по этому направлению.

К недостаткам фильтрующих защитных материалов стоит отнести то, что они не обладают достаточным уровнем защитных свойств по сравнению с изолирующими материалами при воздействии химических веществ в жидкой фазе [2, 3].

Главной задачей исследования являлось изучение механизмов проникания жидкости и паров ТХ через многослойный фильтрующий защитный материал с целью выбора структуры, обеспечива-

ющей высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, для производства высокоэффективных СИЗК.

Защитные материалы для производства СИЗК фильтрующего типа состоят, как правило, из двух и более слоёв, каждый из которых выполняет определённую функцию в пакете из различных материалов. Основным элементом такого многослойного материала является слой специального волокнистого сорбента, представляющий собой тканый или нетканый материал, содержащий частицы сорбента для поглощения паров ТХ [1–3].

В данной работе в качестве волокнистого сорбента использовался композиционный волокнистый угленаполненный материал (ВУМ) производства АО «ВНИИСВ», выпускаемый по запатентованной технологии и представляющий собой нетканый материал из синтетического полимера, наполненный мелкодисперсным активированным углем. Наполнитель находится внутри полимерной матрицы, благодаря чему он не высыпается и не вымывается в процессе эксплуатации [4, 5].

Выбор материала полимерной матрицы основывался на его поглощательной способности по отношению к тест-веществу (имитатору ТХ). Полимер должен обладать высокой сорбционной ёмкостью по отношению к парам имитатора, чтобы обеспечить их максимально быструю транспортировку к частицам сорбционно-активного наполнителя, находящимся внутри полимера.

Поглотительная способность образцов полимеров по имитатору определялась весовым методом. Сущность метода состоит в насыщении адсорбтивом, залитым в эксикатор, навески плёнки или волокнистого материала, помещенного в бюкс. Заданная концен-

трация тест-вещества в объеме эксикатора обеспечивается насыщенным паром ($P/P_S = 0,95$).

В качестве имитатора использовался метиловый эфир салициловой кислоты (МЭСК). Это наиболее распространенный имитатор ТХ, обладающих кожно-резорбтивной токсичностью, в методиках оценки защитных свойств материалов фильтрующего типа для средств индивидуальной защиты (СИЗ). МЭСК малотоксичен и является наиболее близким аналогом ТХ по совокупности физико-химических свойств (таблица 1).

Из кинетических кривых поглощения паров МЭСК различными видами синтетических полимерных материалов хорошо видно (рис. 1), что наибольшей сорбционной ёмкостью обладает полиуретан (ПУ), а полипропилен (ПП), полиакрилонитрил (ПАН), стирол-бутадиен-стирольный каучук (СБС) и бутилкаучук (БК) обладают значительно меньшей поглотительной способностью. По этой причине для формирования образцов сорбционно-активного материала ВУМ в качестве полимерной матрицы использовался ПУ.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства МЭСК и ТХ с кожно-резорбтивной токсичностью [6].

№ п/п	Свойства	МЭСК	ТХ
1	Молекулярный вес, г/моль	152	159
2	Молярный объём, см ³ /моль	129	125
3	Температура плавления, °С	-9	-14
4	Температура кипения, °С	223	217
5	Давление пара при 20°С, мм. рт. ст.	0,091	0,070
6	Плотность жидкости при 25°С, г/см ³	1,18	1,27
7	Вязкость при 20°С, Па·с	8,26	4,50
8	Поверхностное натяжение при 25°С, дин/см	39,8	42,1
9	Растворимость в воде при 30°С, г/100 мл	0,07	0,09

В качестве дополнительных слоёв в образцах пакетов защитных материалов использовались тканые прокладочные материалы из хлопка или полиэфира (ПЭ) с клеевым покрытием из этиленвинилацетата (ЭВА), а также полиамидная ткань с водоотталкивающей отделкой.

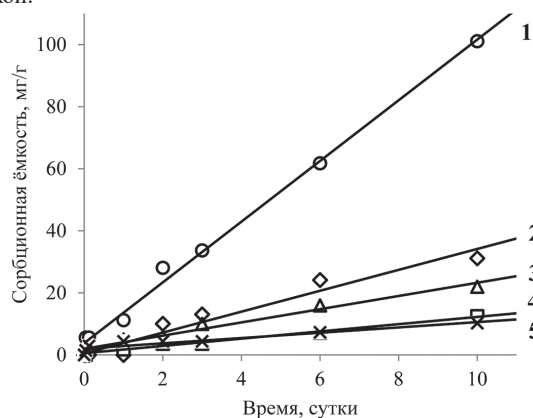
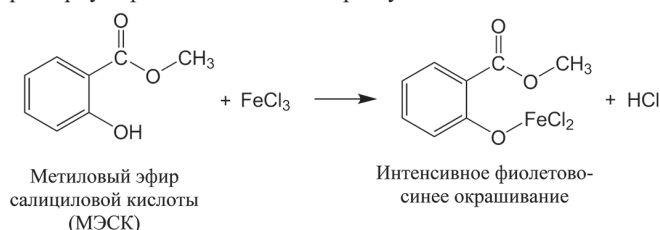


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения паров МЭСК различными синтетическими полимерами: 1 – ПУ; 2 – ПП; 3 – ПАН; 4 – СБС; 5 – БК.

Образцы защитных многослойных материалов были получены на специальной установке по дублированию термоклеевым методом [7]. Они различаются между собой типом прокладочных материалов, поверхностной плотностью и количеством слоёв (таблица 2).

Оценка проницаемости образцов защитных материалов проводилась капельным способом на специально созданной лабораторной установке [7]. В основу метода оценки проницаемости положена реакция фенольного гидроксидов МЭСК с хлоридом железа (III), в результате которой образуется фенолят железа, имеющий характерную фиолетово-синюю окраску:



Индикация паров МЭСК, прошедшего через образец защитного материала, осуществлялась визуальным способом при помощи индикаторной системы – нетканого материала из полиакрилонитрила, пропитанного смесью 3% водного раствора хлорида железа (III) и 0,5% поверхностно-активного вещества Неонол АФ 9-12. Время появления фиолетово-синей окраски у индикатора на участке 2–4 мм² считается временем защитного действия (ВЗД) образца материала от паров МЭСК. Для определения момента проникновения жидкого МЭСК через защитный материал использовалась фильтровальная бумага.

Плотность заражения имитатором, то есть количеством ТХ, приходящимся на единицу заражённой площади (поверхности), для всех образцов составляла 60 г/м². Имитатор наносился на поверхность образцов при помощи микрошприца Hamilton 801 RN 10 µл.

Таблица 2. Состав образцов защитных материалов.

Номер образца	Состав пакета материалов	Поверхностная плотность, г/м ²
1	- слой сорбционно-активного материала ВУМ;	119
	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием	197
2	- бязь (хлопок/ПЭ) с термоклеевым покрытием;	96
	- слой сорбционно-активного материала ВУМ;	123
	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием	197
3	- полиамидная ткань с пропиткой;	80
	- бязь (хлопок/ПЭ) с термоклеевым покрытием;	96
	- слой сорбционно-активного материала ВУМ;	123
4	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием	197
	- полиамидная ткань с пропиткой;	80
	- бязь (хлопок/ПЭ) с термоклеевым покрытием;	96
5	- слой материала ВУМ без наполнителя;	115
	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием	197
6	- полиамидная ткань с пропиткой;	80
	- бязь (хлопок/ПЭ) с термоклеевым покрытием;	96
	- слой сорбционно-активного материала ВУМ;	180
7	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием	197
	- полиамидная ткань с пропиткой;	80
	- бязь (хлопок) с термоклеевым покрытием;	197
8	- слой сорбционно-активного материала ВУМ;	123
	- бязь (хлопок/ПЭ) с термоклеевым покрытием	96
9	- полиамидная ткань с пропиткой;	80
	- ткань (хлопок/ПЭ) с одной стороны покрытая плёнкой полидиметилсилоксана с наполнителем	392

Помимо проницаемости МЭСК через опытные образцы, определялась их паропроницаемость, которая характеризует способность материалов пропускать водяные пары из среды с повышенной влажностью воздуха в среду с меньшей влажностью.

Паропроницаемость определялась на специальном стенде по стандартной методике, которая была разработана для определения паропроницаемости мембран и полимерных материалов, используемых в специальной защитной одежде. Сущность данного метода заключается в определении массы паров воды, прошедших

через единицу площади образцов материалов за единицу времени в изотермических условиях [9].

Стенд по определению паропроницаемости защитных нетканых материалов включает испытательную камеру, стаканы, термостат, блок создания влажного воздуха, цифровой гигрометр и термометр, которые позволяют в широком диапазоне задавать и измерять температуру воздушного потока, его влажность, скорость, а также поддерживать необходимую температуру воды внутри испытательных стаканов, моделируя тем самым скорость ветра, температуру окружающей среды, влажность воздуха и температуру тела человека в защитном костюме.

Результаты испытаний на проницаемость МЭСК и водяных паров через опытные образцы 1–7 (таблица 2) многослойных композиционных сорбционно-активных материалов различного состава представлены в таблице 3.

Из полученных данных видно, что двухслойный защитный материал, состоящий из ВУМа и прокладочного материала (образец 1), обладает высокой проницаемостью по отношению к парам воды и практически сразу пропускает как жидкий МЭСК, так и его пары. При непосредственном контакте с каплями имитатора материал ВУМ набухает и сильно деформируется.

Очень быстрое проникание МЭСК через ВУМ и прокладочный материал (внутренний слой) может быть объяснено тем, что имитатор, как и ТХ, имеют низкое поверхностное натяжение (таблица 2) и мгновенно смачивают материалы, входящие в состав пакета.

Таблица 3. Защитные свойства опытных образцов сорбционно-активных многослойных материалов фильтрующего типа.

Номер образца	Поверхностная плотность, г/м ²	Паропроницаемость, кг/м ² ·сутки	ВЗД по МЭСК при плотности заражения 60 г/м ² , мин	
			Жидкость	Пар
1	316	4,1	< 1	< 1
2	416	3,6	> 120	< 1
3	496	2,0	> 120	42
4	488	2,1	> 120	11
5	553	1,9	> 120	55
6	496	2,0	> 120	89
7	472	0,2	> 120	57

Добавление тонкого слоя тканого прокладочного материала из хлопка и ПЭ перед сорбционно-активным материалом ВУМ (образец 2) позволило значительно снизить проницаемость жидкого МЭСК благодаря тому, что большая часть жидкости удерживается в порах нитей капиллярными силами. Однако в данном случае из-за слишком высокой скорости проникания МЭСК через пакет материалов мелкодисперсный активированный уголь, инкапсулированный в полимерной матрице, не успевает адсорбировать образующиеся пары МЭСК, вследствие чего проскок происходит уже на первой минуте испытания (таблица 3).

Для увеличения ВЗД защитного материала необходимо, чтобы верхний (покровный) слой имел специальную отталкивающую капли МЭСК пропитку, что позволит снизить скорость проникания жидкости в подкостюмное пространство и даст возможность сорбционно-активному слою ВУМа в течение продолжительного времени адсорбировать пары имитатора.

Испытание пакета материалов с дополнительным слоем полиамидной ткани, пропитанной полиэтилкакрилатом, показало, что благодаря специальной отделке скорость проникания жидкого МЭСК через верхний (покровный) слой значительно снижается (рис. 2). При этом внешний слой прокладочного материала интенсивно поглощает жидкий МЭСК, а следующий за ним сорбционно-активный слой эффективно адсорбирует пары имитатора, что подтверждается результатами испытаний пакета материалов по показателю ВЗД паров МЭСК, представленными в таблице 2 (образец 3).

Без пропитки полиамидная ткань мгновенно смачивается и пропускает жидкий МЭСК с большой скоростью в течение 5–7 минут (рис. 2, кривая 1). Ткань с покрытием из полиэтилкакрилата смачивается плохо и пропускает жидкий МЭСК только через 11 минут, после чего дальнейшее проникание имитатора происходит с очень низкой скоростью в течение 1,5–2 часов (рис. 2, кривая 2).

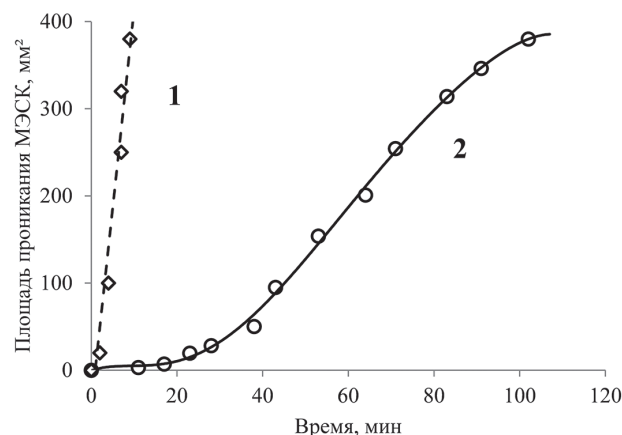


Рис. 2. Скорость проникания капли МЭСК через верхний слой пакета материалов (площадь заражения 60 г/м²): 1 – полиамидная ткань без отделки; 2 – полиамидная ткань с покрытием из полиэтилкакрилата.

Эффективность материала ВУМ, наполненного высокоэффективным мелкодисперсным активированным углем для адсорбции паров ТХ, определялась путём сравнения пакетов материалов, в состав которых входил ВУМ с сорбционно-активным наполнителем (образец 3) и без него (образец 4, таблица 2).

Испытания показали, что ВЗД по парам МЭСК для образца защитного материала с угленасыщенным ВУМ примерно в четыре раза выше, чем для образца без сорбционно-активного наполнителя (образцы 3 и 4, таблица 3), то есть происходит интенсивная адсорбция паров МЭСК частицами мелкодисперсного активированного угля, находящегося внутри полимерной матрицы сорбционно-активного слоя ВУМ.

Кроме того, необходимо отметить, что изменение поверхностной плотности материала ВУМ и прокладочного материала значительно влияет на ВЗД всего пакета материалов по парам МЭСК.

При повышении поверхностной плотности ВУМ на 50% ВЗД образца защитного материала увеличилось примерно на 30% (таблица 2, образец 5). Увеличение поверхностной плотности тканого прокладочного материала в два раза приводит к кратному росту ВЗД по парам МЭСК (таблица 2, образец 6).

Как видно из результатов испытаний (таблица 2), по показателю ВЗД (жидкость/пар) образцы 3 и 5 многослойного композиционного защитного материала ненамного уступают изолирующему защитному материалу (образец 7), а образец 6 показал более высокие защитные свойства, чем изолирующий материал, при сопоставимой поверхностной плотности и толщине.

Полученные образцы многослойных композиционных материалов позволяют изготовить СИЗК, обеспечивающие более длительное и комфортное пребывания человека в среде ТХ, благодаря высокому показателю паропроницаемости по сравнению с изолирующими защитными материалами, у которых данный показатель практически равен нулю (образец 7, таблица 3).

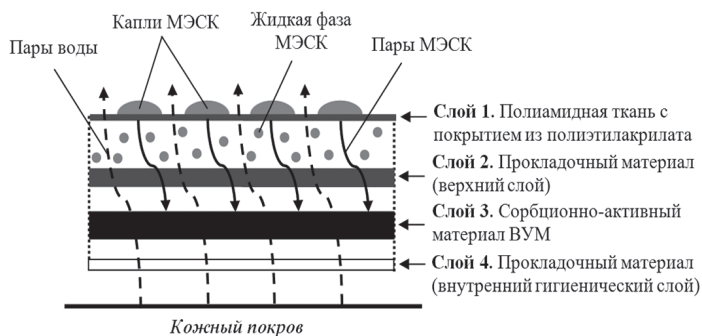


Рис. 3. Состав опытного образца многослойного сорбционно-активного защитного материала фильтрующего типа и механизм проникания через него МЭСК.

По результатам исследования механизмов проникания ТХ через многослойный композиционный сорбционно-активный материал был определен состав пакета защитного материала, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, который представлен на рис. 3.

Верхний слой пакета защитного материала (слой 1, рис. 3), благодаря отталкивающему каплю МЭСК покрытию, совместно с внешним слоем прокладочного материала с термоклеевым покрытием (слой 2, рис. 3) поглощает жидкий МЭСК.

Скорость проникания жидкого МЭСК, а следовательно и ВЗД, будет зависеть от количества пропитки, отталкивающей жидкость, нанесенной на ткань, и толщины слоя прокладочного материала. С увеличением весовой доли пропитки на ткани усиливаются её защитные свойства.

При нанесении большого количества пропитки образуется сплошная пленка, которая значительно снижает паропроницаемость, ухудшая тем самым гигиенические свойства многослойного защитного материала (таблица 3, образец 2 и 3).

Увеличение толщины и поверхностной плотности прокладочного слоя (слой 2, рис. 3) значительно улучшает защитные свойства материала, однако это приводит к росту массы готовых изделий (таблица 3, образец 3 и 6).

Сорбционно-активный материал ВУМ (слой 3, рис. 3) адсорбирует пары МЭСК, образующиеся после поглощения жидкости слоем прокладочного материала. Эффективность многослойного защитного материала также можно регулировать путём изменения поверхностной плотности сорбционно-активного слоя (таблица 3, образец 3 и 5).

Внутренний гигиенический прокладочный материал без какой-либо отделки (слой 4, рис. 3) необходим по той причине, что он не допускает контакта кожи человека со слоем сорбционно-активного материала, а также поглощает образующийся в процессе эксплуатации СИЗК пот.

Таким образом, благодаря проведенным исследованиям был определен механизм проникания жидкости и паров имитатора иприта через образцы многослойных сорбционно-активных материалов, полученных методом двустороннего дублирования, различной структуры и состава.

Выбрана оптимальная структура многослойного композиционного сорбционно-активного материала для изготовления СИЗК фильтрующего типа, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, а также отработана технология его получения.

По результатам проведенных испытаний было установлено, что путем изменения свойств слоев (толщина слоя, поверхностная плотность, количество пропитки и сорбционно-активного наполнителя), входящих в пакет материалов, можно в широком диапазоне регулировать защитные и гигиенические свойства многослойного защитного материала для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик готовых изделий.

Литература

1. Завьялов В.В., Кужелко С.В. и др. // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Том. 3. №3 – С. 217–254.
2. Батырев В.В. // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Том 1. №2. – С. 28–38.
3. Тарасов Л.А., Сухова А.А., Штукина Е.А. // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2020. №3. – С. 76–86.
4. Генис А.В., Кузнецов А.В. // Пластические массы. – 2016. – №11–12. – С. 27–32.
5. Генис А.В., Идиатулов Р.К. и др. Патент РФ №2668446. 01.10.2018.
6. Alan T. Seitzinger, Paul S. Grasso, William E. White. Use of Methyl Salicylate as a Trialing Chemical Agent Simulant. Cdr, CRDEC, AMTN: SMAC-RSP, Aberdeen Proving Ground (1990).
7. Генис А.В., Кузнецов А.В. и др. // Пластические массы. – 2016. – №7–8. – С. 56–57.
8. Шантроха А.В., Синькелёв А.П. и др. Патент РФ № 2231063. 20.06.2004.
9. ГОСТ Р 12.4.287-2013. Метод определения паропроницаемости мембранных материалов и швов. – М.: Стандартинформ, 2014. – 9 с.



Владимир Сергеевич Голубков 1930-2021

20 сентября 2021 года ушёл из жизни Владимир Сергеевич Голубков – ведущий специалист полимерного приборостроения. Вся жизнь В.С. Голубкова была связана с городом Иваново, где он родился в 1930 году, окончил школу, а затем Ивановский энергетический институт (1953 г.).

В августе 1959 года решением Ивановского совнархоза В.С. Голубков был переведён во вновь организованное СКБ ИМИТ – специальное конструкторское бюро по разработке автоматических средств измерения массы и приборов испытательной техники.

Через два года он был назначен начальником СКБ и с тех пор занимался полимерным приборостроением.

Владимир Сергеевич Голубков начал совместную работу со специалистами Института пластмасс – доктором физико-математических наук С.Б. Ратнером и его сотрудницей И.И. Фарберовой – по созданию приборов по оценке трения и износа пластмасс; В.И. Коробовым и А. Стинкасом – по приборам для оценки динамической усталости; А.П. Зуевым – по копрам для определения ударной вязкости; В.В. Ковригой – по универсальным испытательным машинам; М.Д. Френкелем – по приборам для определения теплостойкости и хрупкости. Общее руководство работами осуществлял заместитель начальника Управления автоматизации Минхимпрома Ю.М. Лужков. В результате этих работ был создан комплекс приборов для отечественной промышленности пластмасс, который был отмечен золотой медалью ВДНХ.

С 1978 по 1996 год Владимир Сергеевич Голубков работал главным инженером объединения «Точприбор», в которое вошли конструкторы и производственники. Таким образом, вся жизнь В.С. Голубкова была посвящена полимерному приборостроению.

Естественно, что у Владимира Сергеевича ясно проявилось и региональное направление его работы. Он был избран почётным профессором Ивановского энергетического института, неоднократно избирался депутатом и членом исполкома Ленинского районного Совета депутатов трудящихся г. Иваново.

Светлая память о Владимире Сергеевиче Голубкове сохранится в сердцах его товарищей.

Члены редколлегии журнала «Пластические массы»

В. Коврига, В. Абрамов, П. Астахов, М. Кацевман, Г. Салдадзе