

2021

11-12

RUSSIAN JOURNAL OF PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ



МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

Значительная часть этого номера журнала посвящена Институту пластических масс им. Г.С. Петрова (НИИПМ). Публикуются статьи сотрудников НИИПМ по результатам работ, выполняемых в институте в настоящее время, а также статьи и обзоры специалистов, вышедших из института Пластических масс после ликвидации Министерства химической промышленности СССР - В.Г. Фролова (ООО «АНИОН»), П.А. Астахова и Н.А. Миронова (ООО «Суперпласт»), В.В. Ковриги (Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО), М.И. Горюловского и М.Л. Кацевмана (Группа ПОЛИПЛАСТИК). Из публикуемых исторических очерков видно, какие основные направления развивали выходцы из НИИПМ в последние 30 лет.

НИИПМ

- | | | | |
|--|----|---|----|
| ◇ Молекулярно-массовые характеристики полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): анализ условий определения.
В.М. Гуреньков, Н.Н. Молоткова, И.М. Шелонина, М.А. Петрова, М.Ю. Горшкова, Т.Н. Прудскова | 3 | ◇ НИИ Пластмасс – родина конструкционных термопластов России и специалистов отрасли переработки пластмасс. М.Л. Кацевман | 31 |
| ◇ Влияние термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфона и прогнозирование его срока эксплуатации. О.Е. Пексимов, Т.И. Андреева, В.А. Балабанова, С.И. Казаков, И.Л. Динзбург, Н.Н. Молоткова | 7 | ◇ ООО «СУПЕРПЛАСТ» – 30 лет деятельности. П.А. Астахов | 33 |
| ◇ Исследование кинетики кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением показателя текучести расплава в изотермическом режиме.
А.А. Соловьев, Е.Ю. Ляшенко, М.Б. Комолов, К.А. Яковлева | 12 | ◇ Магнитопласты. Н.А. Миронов | 35 |
| ◇ Закономерности изменения комплекса физико-механических, трибологических и биологических свойств биосовместимого материала на основе полиэфирэфиркетона от содержания гексагонального нитрида бора. А.Б. Карабанова, О.Е. Пексимов, Т.И. Андреева, Т.Н. Прудскова, А.Н. Шевейко, Д.В. Штанский, Ф.С. Сенатов, В.А. Балабанова, В.М. Гуреньков, А.Р. Илясов | 15 | ◇ Создание промышленных производств подотрасли пластмассовых труб на предприятиях Группы Полипластик. М.И. Горюловский | 37 |
| ◇ Термостойкий эпоксидный клей.
В.С. Кожевников, С.П. Иванов | 21 | Структура и свойства | |
| ◇ Исследование возможных сроков хранения полимерного композиционного материала на основе фторопласта-40. Д.В. Бадаев, Д.Д. Кошеваров | 24 | ◇ Растворные свойства амфифильных amino- и олигоэтиленгликольсодержащих метакриловых сополимеров. Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, А.С. Симагин, В.Д. Кавтрова, Ю.В. Сак, Е.А. Тимченко | 40 |
| ◇ Развитие шероховатости и снижение твердости поверхности абразивного износа в различных видах полиэтилена. Часть I. В.Р. Гумен, В.В. Коврига | 26 | Сырье и вспомогательные материалы | |
| ◇ ООО «АНИОН». В.Г. Фролов | 29 | ◇ Получение и исследование свойств композитов на основе полиэтилена высокого давления с кобальтсодержащими нанонаполнителями.
Н.И. Курбанова, Н.А. Мирзоева, Н.Я. Ищенко, Э.Б. Зейналов | 43 |
| | | Обзоры | |
| | | ◇ Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокompозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей.
Н.Т. Кахраманов, А.Д. Гулиев, Х.В. Алахвердиева | 46 |

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 10.01.2022 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/>

Молекулярно-массовые характеристики полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): анализ условий определения

Molecular weight characteristics of polyetheretherketone (PEEK): analysis of determination conditions

*В.М. ГУРЕНЬКОВ, Н.Н. МОЛОТКОВА, И.М. ШЕЛОНИНА,
М.А. ПЕТРОВА, М.Ю. ГОРШКОВА, Т.Н. ПРУДСКОВА*
*V.M. GURENKOV, N.N. MOLOTKOVA, I.M. SHELONINA,
M.A. PETROVA, M.YU. GORSHKOVA, T.N. PRUDSKOVA*

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс»), Москва, Россия
Joint-Stock Company "Institute of Plastics named after G.S. Petrov", Moscow, Russia
tnprudskova@instplast.ru

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), обладающий высокой стойкостью к действию агрессивных сред, излучениям различной природы, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Вместе с этим информация о молекулярно-массовых характеристиках ПЭЭК, необходимая для создания на его основе полимерных материалов с заданными свойствами, крайне ограничена. Определение этих характеристик затруднено практически полной нерастворимостью ПЭЭК в органических растворителях. Работа посвящена анализу возможности применения методов вискозиметрии, определения индекса текучести расплава и гель-проникающей хроматографии для оценки молекулярно-массовых характеристик ПЭЭК. В качестве альтернативного подхода рассмотрено проведение предварительной модификации полимера для перевода его в растворимое состояние. Предложены условия анализа сульфированного ПЭЭК методом гель-проникающей хроматографии; определены значения молекулярных масс для образцов производства АО «Институт пластмасс» и коммерческого образца Victrex 150G. Хорошее совпадение данных ГПХ с результатами определения показателя текучести расплава полимера позволяет рассматривать последний в качестве экспресс-метода оценки ММХ полимера.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, молекулярно-массовые характеристики, полиэлектролиты, ИК-Фурье спектроскопия, гель-проникающая хроматография, вискозиметрия, показатель текучести расплава

Polyetheretherketone (PEEK), which is highly resistant to aggressive media and various types of radiation, is widely used in various industries. At the same time, the information on the molecular weight characteristics of PEEK, which is necessary for the creation of polymer materials with specified properties, is quite limited. Determination of these characteristics is complicated by the almost complete insolubility of PEEK in organic solvents. The work is devoted to the analysis of the applicability of viscometry, determination of the melt flow index and gel permeation chromatography (GPC) for assessing the molecular weight characteristics of PEEK. The preliminary modification of the polymer to transform it into a soluble state has been considered as an alternative approach. A GPC-method of the determination of molecular mass of sulfonated PEEK has been developed. The values of average molecular weights for samples produced by Petrov Institute of Plastics and a commercial sample Victrex 150G were determined. Good agreement of the GPC data with the results of determining the melt flow index of the polymer makes it possible to consider the latter as an express method for assessing the molecular weight of a polymer.

Keywords: polyetheretherketone, sulfonated PEEK, molecular mass determination, size exclusion chromatography, viscometry, FTIR, melt flow index

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-3-6

Введение

Уникальные свойства ПЭЭК определяются в первую очередь его структурой, обуславливающей кристалличность этого полимера. Вместе с тем известно, что комплекс эксплуатационных свойств полимерных материалов, помимо структуры полимера, определяется и его физико-химическими свойствами, в частности, молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ) – молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением. Очевидно, что для создания материала с заданными свойствами, а также для выбора условий переработки полимера необходимо располагать информацией о его ММХ. Однако до настоящего времени коммерчески доступные образцы ПЭЭК, например, Victrex T[®], характеризуются лишь значениями вязкости расплава. Основные физико-химические методы определения молекулярно-массовых характеристик полимеров, такие как вискозиметрия, светорассеяние, скоростная седиментация, гель-проникающая хроматография (ГПХ), применимы для растворов полимеров. Высокая химическая инертность

ПЭЭК существенно затрудняет исследование этого полимера в растворах, поскольку при комнатной температуре полимер растворяется лишь в некоторых концентрированных кислотах – серной, плавиковой. При длительной выдержке ПЭЭК в смесях ароматических растворителей при повышенных температурах удается перевести полимер в растворимое состояние. При достижении температуры плавления ПЭЭК способен растворяться в дифенилсульфоне, бензофеноне [1]. Выбор растворителя особенно важен при исследовании ММХ полимеров методом ГПХ. В этом случае к растворителям предъявляются дополнительные требования: они должны быть совместимы с материалом сорбентов разделительных колонок и не вызывать их разрушения, не приводить к коррозии оборудования. Информация об исследовании ПЭЭК методом ГПХ крайне ограничена и практически исчерпывается работой [2], в которой описано определение ММХ в смеси ароматических растворителей – фенола с 1,2,4 трихлорбензолом. Для подтверждения корректности данных ГПХ молекулярные массы образцов ПЭЭК были

также определены методами светорассеяния и вискозиметрии. Однако значения молекулярных масс ПЭЭК, полученные методом ГПХ и из данных светорассеяния, существенно различались (более чем на 20%). К недостаткам предложенного метода относится необходимость выдерживать растворы для полного растворения полимера при температуре кипения смеси растворителей 183°C.

Кроме того, смесь растворителей была нестабильна при температурах анализа, поэтому необходимо было использовать специальную стабилизирующую добавку. Перечисленные обстоятельства крайне осложняют выполнение анализа и могут приводить к искажению результатов.

Альтернативным подходом представляется получение растворимых производных ПЭЭК. Например, сульфирование ПЭЭК обеспечивает получение производных этого полимера, растворимых в N-метилпирролидоне (N-МП), диметилсульфоксиде, диметилформамиде при комнатной температуре [3]. В работах [3–4] описано определение молекулярных масс сульфированных производных ПЭЭК методом ГПХ. Анализ сульфированных образцов ПЭЭК проводили в N-МП при комнатной температуре на колонках, заполненных сшитым дивинил-бензольным гелем (Shodex columns, Showa Denko, ref. AD 80 M/S). Отмечалось нежелательное взаимодействие образцов с сорбентом, в результате которого макромолекулы исключались из колонки без разделения. Для подавления этого эффекта в растворитель вводили бромид лития. Авторы определили константы уравнения Марка–Хаувинка–Сакурады для сульфированного ПЭЭК в выбранном растворителе и получили хорошее совпадение значений молекулярных масс, рассчитанных из универсальной калибровки и калибровки по стандартным образцам полиметилметакрилата. Однако для достижения полного растворения полимера, помимо длительной выдержки в растворителе (в течение 12 часов) при интенсивном перемешивании, образцы было необходимо прогревать при 80°C, при этом ГПХ-анализ растворов проводился при комнатной температуре. Такое понижение температуры может приводить к частичной потере растворимости высокомолекулярных фракций образцов. Кроме того, высокая вязкость N-МП при температуре анализа не позволяла использовать скорости потока выше 0,5 мл/мин, что значительно увеличивало время анализа и создавало дополнительную нагрузку на насосы. Несмотря на то, что авторами предложен способ решения задачи определения ММХ ПЭЭК, указанные выше недостатки не позволяют считать разработанный ими метод приемлемым для получения корректных результатов. Таким образом, поиск оптимальных условий анализа ММХ ПЭЭК остается актуальной задачей. Цель работы заключалась в оценке применимости методов вискозиметрии и определения показателя текучести расплава для определения ММХ ПЭЭК и разработки эффективного метода ГПХ-анализа ПЭЭК.

Материалы и методы исследования

Анализировали образцы ПЭЭК, полученные по методике [5] в АО «Институт пластмасс», различающиеся по молекулярным массам согласно данным вискозиметрии, а также коммерческий образец Victrex 150G, вязкость расплава которого (по данным фирмы) составляла 130 Па·с.

Сульфирование проводили по методике [3]. Образцы растворяли в серной кислоте с плотностью не ниже 1,8355 г/см³ и выдерживали при температуре 40°C 1–2 дня. После чего продукт реакции высаждали в избыток дистиллированной воды; отделяли выпавший осадок с помощью центрифугирования (15 мин, 3000 об/мин). Для нейтрализации кислоты добавляли некоторое количество щелочи, отделяли осадок на центрифуге, промывали до нейтральных значений pH, повторяя циклы промывки–выделения. Отмытый осадок высушивали до постоянной массы.

Вискозиметрия: в качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту с различной плотностью: 1,827 г/см³ (92,8%) и 1,8355 г/см³ (96,0%) при 25°C. Концентрация раствора ПЭЭК составляла 1 г/дл, растворение проводили при температуре 40°C в течение 3–4 ч, определение – при температуре 25°C с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ): высокотемпературный хроматограф GPCV 2000 (Waters, США); рефрактометрический детектор, колонка Styrogel HT 6 E 7,8×300 мм; растворитель

N-метилпирролидон без и с добавкой бромида лития; скорость потока 1 мл/мин, температура 80°C. Концентрация образцов составляла 1 мг/мл. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам.

Определение показателя текучести расплава образцов проводили на пластометре Ceast Quik Index по методике ГОСТ 11645 при температуре 380°C и нагрузке 5 кг.

ИК-Фурье спектроскопия: спектрофотометр фирмы PerkinElmer (США) модель Spectrum One, снабженный приставкой UATR этой же фирмы с кристаллом Di/ZnSe с однократным отражением. Спектры образцов обрабатывали с помощью программы Spectrum v 5.3.0. с коррекцией базовой линии и приведением к единой шкале.

Результаты и обсуждение

Среди традиционных методов определения ММХ полимеров наиболее доступным является метод вискозиметрии, поскольку в этом случае не используется сложное оборудование, а для получения результатов не требуется много времени. Растворимость ПЭЭК в концентрированной серной кислоте делает возможным определение его молекулярной массы этим методом. Однако, как показали наши исследования, результаты вискозиметрии существенным образом зависят от условий проведения анализа – свойств растворителя, способа приготовления растворов и времени их хранения. Основной характеристикой растворителя – серной кислоты, критической для определения вязкости ПЭЭК, является ее плотность, т.е. содержание воды в ней. Значения вязкости для образца, растворенного в серной кислоте с разными значениями плотности, приведенные в таблице 1, показывают, что содержание воды в кислоте существенным образом влияет на результаты. Так, содержание воды более 4% масс., что соответствует плотности кислоты ниже 1,835 г/дл при 20°C (1,828 г/дл при 25°C), приводит к снижению значений вязкости растворов более чем в 2 раза. По-видимому, увеличение содержания в растворителе воды, которая является осадителем для ПЭЭК, приводит к частичному фракционированию образца – потере растворимости высокомолекулярными фракциями полимера, что проявляется в снижении значений вязкости растворов.

Таблица 1. Зависимость величин числа вязкости растворов ПЭЭК от плотности серной кислоты.

Плотность серной кислоты, г/см ³	Число вязкости, дл/г
1,827	0,4
1,8355	1,08

Помимо плотности, на значение вязкости раствора оказывает влияние содержание в образце остаточного растворителя – дифенилсульфона. Для оценки влияния этого параметра проводили экстракцию образцов ацетоном для удаления остаточного растворителя, определяли значение вязкости и сравнивали полученные значения с результатами для образцов до экстракции (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость значений числа вязкости от содержания остаточного растворителя в образце.

Образец	Число вязкости, дл/г
до экстракции	0,97
после экстракции	1,08

Как видно из данных таблицы 2, значение вязкости образцов после проведения экстракции несколько возрастает, однако влияние этого параметра не столь значительно.

Еще одним фактором, оказывающим влияние на результаты определения вязкости, является время растворения образцов. Известно, что длительная выдержка полимера в концентрированной серной кислоте может сопровождаться его сульфированием [3], т.е. приводить к возникновению гетерогенности образца по составу.

Таким образом, для получения достоверных данных методом вискозиметрии необходимо строго контролировать концентрацию серной кислоты, содержание остаточного растворителя – дифенилсульфона в образцах, время растворения образцов, вследствие чего существенно осложняется получение результатов.

Как было упомянуто выше, сульфирование ПЭЭК позволяет получать образцы, растворимые в органических растворителях при комнатных температурах [3]. Поэтому нами было проведено

исследование возможности применения такого подхода для определения ММХ ПЭЭК. Для этого образцы ПЭЭК, различающиеся по молекулярным массам (согласно данным вискозиметрии и метода ПТР), обрабатывали концентрированной серной кислотой, как описано в методической части. Структура исходных образцов и образцов после сульфирования была изучена методом ИК-Фурье спектроскопии.

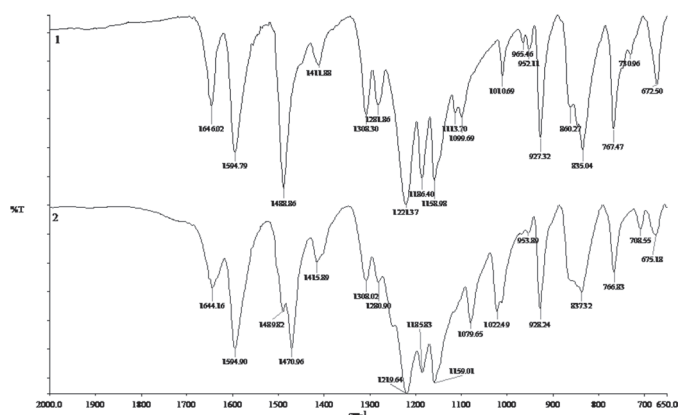


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов ПЭЭК: 1 – исходный, 2 – после проведения сульфирования.

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного и сульфированного образцов ПЭЭК. Как видно, в спектре сульфированного образца появляются новые полосы поглощения, характерные для сульфогрупп при 1180 и 1120 см^{-1} (асимметричные и симметричные колебания групп соответственно) и отвечающие валентным колебаниям S–O-групп при 708 см^{-1} . Для оценки прохождения модификации ПЭЭК серной кислотой наиболее показательное поведение полосы поглощения бензольного кольца в области 1525–1475 см^{-1} , которое зависит от положения заместителей.

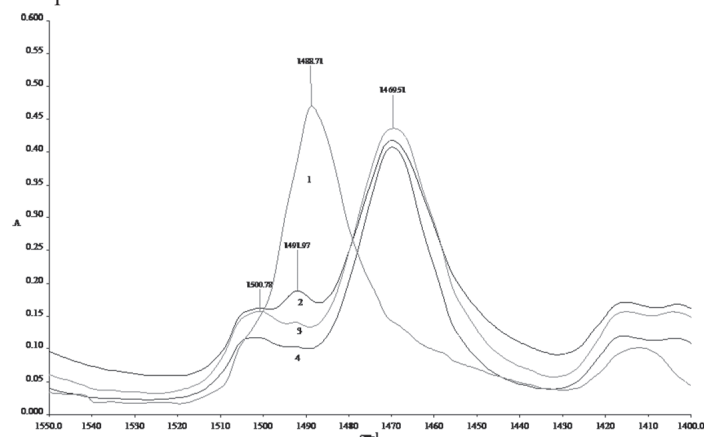


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов в области 1525–1475 см^{-1} : 1 – исходного образца IP1 и образцов после сульфирования: 2 – образец IP1; 3 – образец IB12; 4 – образец G150.

На рис. 2 приведены ИК-спектры исследуемых образцов в области 1550–1400 см^{-1} . Полоса в области 1490 см^{-1} в спектре исходного образца в результате сульфирования смещается до 1470 см^{-1} . Известно [6], что эта частота поглощения проявляется у п-замещенных ароматических соединений, а смещение исходной полосы 1490 см^{-1} в сторону низких частот связано с 1, 2, 4 замещением. Это подтверждается появлением в спектре сульфированных образцов полосы 860 см^{-1} , также характерной для 1, 2, 4 замещенного бензольного кольца [7]. Сравнение спектров, приведенных на рис. 2, показывает, что в образцах IB12 и G150 полоса 1490 см^{-1} смещается полностью, а в спектре образца IP1 лишь частично. Для количественной оценки полноты протекания сульфирования рассчитывали относительные интенсивности полос 1490 и 1470 см^{-1} , приведенные в таблице 3. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса 1594 см^{-1} , характерная для колебания бензольного кольца, интенсивность и частота которой не меняется при сульфировании.

Данные, приведенные в таблице, позволяют заключить, что сульфирование в образцах IB12 и G150 прошло практически полностью, а в образце IP1 частично, что, по-видимому, зависит от мо-

лекулярной массы образца ПЭЭК. Заметим, что по данным работы [3] для проведения сульфирования было достаточно 1 часа, однако авторы не проводили количественной оценки этого процесса.

Таблица 3. Значения относительных интенсивностей полос 1490 и 1470 см^{-1} в спектрах сульфированных образцов.

Образец	D _{1490/1594} исходный	D _{1470/1594} сульфирован	D _{1470/1490}
P1	1,58	1,41	0,89
IB12	1,51	1,49	0,99
G150	1,50	1,58	1,05

Анализ ММХ сульфированных образцов ГПХ

Определение ММХ сульфированных образцов проводили методом ГПХ в N-метилпирролидоне при температуре 80°C. Выбор температуры анализа объясняется тем, что этот растворитель при комнатной температуре имеет достаточно высокую вязкость, повышение температуры до 80°C позволяет существенно снизить ее. Кроме того, по данным работы [10], именно эта температура необходима для обеспечения полного растворения сульфированных образцов ПЭЭК. При сульфировании в звено полимера вводится полярная группа, в результате чего полимер приобретает свойства полиэлектролита. Известно, что для разбавленных растворов полиэлектролитов характерно проявление полиэлектролитного эффекта, проявляющегося в увеличении гидродинамических размеров макромолекул в результате отталкивания заряженных групп [8]. Это приводит к искажению результатов определения ММХ полимеров растворными методами. Для получения корректных данных необходимо определить условия анализа, обеспечивающие подавление этого эффекта. Обычным приемом, позволяющим устранить нежелательное разворачивание макромолекул, возникающее за счет отталкивания заряженных сульфогрупп, является введение в растворитель низкомолекулярных солей [8]. Необходимую концентрацию соли определяли по данным вискозиметрии, поскольку этот метод позволяет выявить проявление полиэлектролитного эффекта, выраженного в аномальном росте значений вязкости растворов полиэлектролитов при уменьшении их концентрации в растворе, а также оценить влияние соли на этот эффект. На рис. 3 приведены зависимости приведенной вязкости растворов образца сульфированного ПЭЭК в N-MP, не содержащем соли, и в растворах с различными концентрациями LiBr.

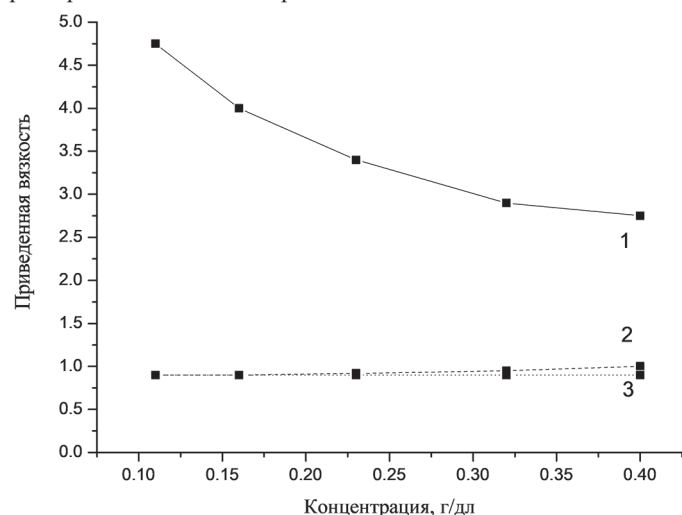


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости сульфированного ПЭЭК от его концентрации в растворах N-метилпирролидона: 1 – растворы без соли; растворы с разными концентрациями LiBr: 2 – 0,1 М; 3 – 0,15 М.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера для растворов, не содержащих соль, демонстрирует проявление полиэлектролитного эффекта. При введении в растворы 0,1 М LiBr роста значений вязкости при уменьшении концентрации полимера не наблюдается. Дальнейшее увеличение содержания соли практически не оказывает влияния на вид кривых, то есть концентрация соли 0,1 М оказывается достаточной для подавления отталкивания заряженных групп.

Анализ сульфированных образцов ПЭЭК методом ГПХ проводили, используя в качестве элюента и растворителя N-метилпирроли-

Таблица 4. ММХ сульфированных образцов ПЭЭК по данным ГПХ.

Образец	ММХ образцов							
	N-MP				N-MP + 0,1 M LiBr			
	Mn	Mw	P	Mz	Mn	Mw	P	Mz
P1	73250	163160	2,28	310700	45650	118200	2,59	235000
1B12	63600	114900	1,83	286500	37000	81300	2,19	154350
150G	55600	94600	1,70	149000	35600	70700	1,98	124000

дон, содержащий 0,1 M LiBr. Растворы образцов выдерживали при температуре 80°C для достижения полного растворения полимера.

На рис. 4 приведены хроматограммы образца 150 G, полученные в растворителе, не содержащем соль, и с добавкой 0,1 M LiBr.

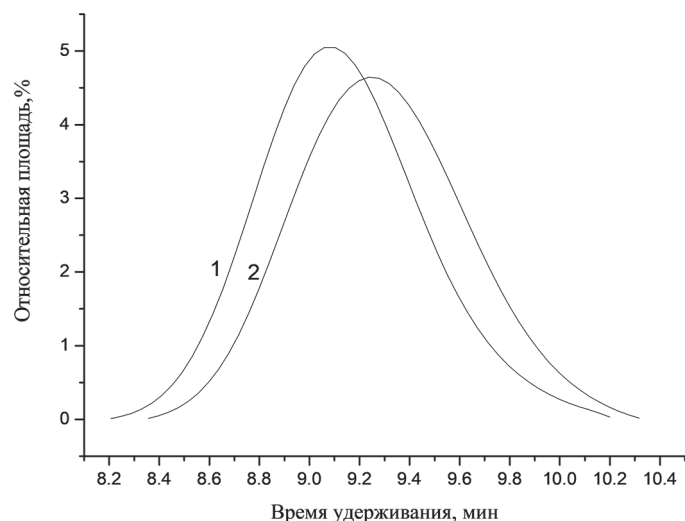


Рис. 4. Хроматограммы образца сульфированного ПЭЭК, полученные при использовании различных элюентов: 1 – N-метилпирролидон без соли; 2 – N-метилпирролидон с добавкой 0,1 M LiBr.

Видно, что введение соли приводит к сдвигу хроматограммы в область больших времен удерживания, т.е. уменьшению гидродинамических размеров макромолекул. В таблице 4 приведены данные о ММХ образцов ПЭЭК, рассчитанные по калибровочной кривой, полученной для набора стандартов полистирола, различающихся по молекулярным массам.

Уменьшение значений средних молекулярных масс, так же, как и смещение положения хроматограмм, позволяет заключить, что введение низкомолекулярной соли обеспечивает экранирование заряженных сульфогрупп, то есть подавление полиэлектролитного эффекта, что и обеспечивает получение корректных результатов. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что, изменяя условия синтеза, можно регулировать молекулярные массы образцов ПЭЭК и получать образцы со значениями ММХ, близкими к коммерческому образцу Victrex 150G.

Таким образом, установлено, что сульфирование ПЭЭК обеспечивает возможность определения его ММХ методом ГПХ в достаточно мягких условиях: при температуре 80°C с использованием в качестве растворителя N-MP. Введение 0,1 M LiBr обеспечивает подавление полиэлектролитного эффекта и, таким образом, получение корректных результатов. Однако необходимость проведения сульфирования и последующих стадий отмывки, сушки образцов осложняет выполнение анализа и увеличивает время его проведения.

Таблица 5. Значения индекса текучести расплава и числа вязкости исходных образцов ПЭЭК и ММХ сульфированных образцов.

Образец	ПТР, г/10 мин	Число вязкости, дл/г	Молекулярно-массовые характеристики образцов			
			Mn	Mw	P	Mz
P1	3	1,16	45650	118200	2,59	235000
1B12	98	0,82	37000	80000	2,18	154350
150G	120	0,76	35600	70700	1,98	124000
1B11	209	0,34	28800	68000	2,3	121500

В качестве экспресс-анализа ММХ ПЭЭК был использован метод определения показателя текучести расплава. При этом не тре-

буется перевода полимера в раствор, что позволяет быстро оценить реологическое поведение и, косвенно, молекулярную массу. Результаты определения показателя текучести расплава (ПТР) образцов ПЭЭК, различающихся по молекулярным массам, приведены в таблице 5 в сравнении с данными метода ГПХ для сульфированных образцов ПЭЭК.

Значение ПТР является косвенным показателем молекулярной массы, при этом высокие значения индекса расплава соответствуют низкой молекулярной массе. Индекс текучести расплава обратно пропорционален вязкости расплава, а, поскольку зависимость, связывающая значения молекулярных масс и вязкости расплава, является степенной функцией [9], можно считать, что получено хорошее совпадение данных методов ПТР и ГПХ.

Заключение

В результате проведенных исследований определены критические параметры, ограничивающие применение метода вискозиметрии для определения ММХ ПЭЭК.

Показано, что для определения ММХ ПЭЭК в растворах необходимо проведение сульфирования полимера, обеспечивающее достижение растворимости полимера в органических растворителях. Структура сульфированных образцов и полнота проведения модификации подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. Разработан метод ГПХ анализа ММХ сульфированных образцов ПЭЭК, показано, что применение в качестве растворителя/элюента N-метилпирролидона, содержащего 0,1 M LiBr, и проведение анализа при температуре 80°C обеспечивает получение корректных результатов. Хорошее совпадение данных ГПХ и метода определения показателя текучести расплава позволяет рассматривать последний в качестве экспресс-метода для оценки свойств ПЭЭК.

Литература

1. J. Devaux, D. Delimoy, D. Daoust, R. Legras, J.P. Mercier, C. Strazielle, E. Nield / On the molecular weight determination of a poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) // Polymer – 1985 – V. 26 – P. 1994–2000.
2. D. Daoust, J. Devaux, P. Godard, A. Jonas, R. Legras // in Advanced Thermoplastics and Their Characterization and Processing Ed. H.H. Kausch, Munich: Carl Hanser Verlag, 1992, Ch. 1, P. 3–56.
3. D. Daoust, D. Godard, J.Devaux, R. Legras, C. Strazielle / Chemical modification of poly(aryl-ether-ether-ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 1. Absolute molecular mass determination for sulfonated PEEK // Polymer – 1994 – V. 35 – P. 5491–5497.
4. D. Daoust, D. Godard, J.Devaux, R. Legras, C. Strazielle / Chemical modification of poly(aryl-ether-ether-ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. In the reliability of the derivatization procedure for PEEK (PEEK) molecular mass determination – application to PEEK-carbon fibre composite // Polymer – 1994 – V. 35 – P. 5498–5503.
5. Пат. 2673242 Рос. Федерация. Способ получения полиэфиркетона; заявл. 27.06.18; опублик. 23.11.18.
6. Белаи П. // Инфракрасные спектры сложных молекул – М.: Издательство Иностранной литературы, 1963 – 590 С.
7. Никаниси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1964 – 216 С.
8. Энциклопедия полимеров, Т. 3, стр. 89–101 – М.: Советская энциклопедия, 1977 – 1150 С.
9. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. / Свойства и переработка термoplastов – Ленинград: Химия, 1983 – 288 С.

Влияние термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфона и прогнозирование его срока эксплуатации

The effect of thermo-oxidative aging on the structure and properties of polysulfone and prediction of its service life

*О.Е. ПЕКСИМОВ, Т.И. АНДРЕЕВА, В.А. БАЛАБАНОВА,
С.И. КАЗАКОВ, И.Л. ДИНЗБУРГ, Н.Н. МОЛОТКОВА*

*O.E. PEKSIMOV, T.I. ANDREEVA, V.A. BALABANOVA,
S.I. KAZAKOV, I.L. DINZBURG, N.N. MOLOTKOVA*

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс»), Москва, Россия
Joint-Stock Company "Institute of Plastics named after G.S. Petrov", Moscow, Russia
dir@instplast.ru

В работе проведены исследования влияния термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфонов ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс», Россия) и Udel P1700 (Solvay Speciality Polymers, Бельгия). Спрогнозированы сроки хранения выбранных марок полисульфонов. Показана разница в протекании процесса низкотемпературного термоокислительного старения для ПСФ-190 и Udel P1700. Установлено, что основные изменения таких характеристик, как плотность, предел текучести при растяжении, относительное удлинение при разрыве образца наблюдаются в течение первых 250 часов термоокислительного старения. Величина удельного объемного электрического сопротивления полисульфонов не изменяется при воздействии температур и времени в условиях низкотемпературного термоокислительного старения.

Ключевые слова: полисульфон, термоокислительное старение, энергия активации

The effect of thermal oxidative aging on the structure and properties of polysulfones PSF-190 (Institute of Plastics JSC, Russia) and Udel P1700 (Solvay Specialty Polymers, Belgium) has been studied. The shelf life of the selected grades of polysulfones has been predicted. The difference in the course of the low-temperature thermo-oxidative aging process for PSF-190 and Udel P1700 is shown. It was found that the main changes in such characteristics as density, tensile yield stress, elongation at break occur during the first 250 hours of thermo-oxidative aging. The value of the specific volume electrical resistance of polysulfones does not change under the influence of temperature and time under conditions of low-temperature thermo-oxidative aging.

Keywords: polysulfone, thermal-oxidative aging, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-7-11

Как известно, старение полимерных материалов – это необратимое изменение свойств, которое происходит с течением времени и представляет собой совокупность разнообразных процессов – химических и физических превращений, происходящих при их переработке, хранении и эксплуатации. Сложность проблемы старения заключается не только в различии механизмов процессов, например, сшивание–деструкция, но и в зависимости их интенсивности от сочетания различных факторов. Наиболее распространенным и практически важным активатором, способствующим старению полимерных материалов, является температура [1, 2].

Крайне важным является количественное прогнозирование эксплуатационной стойкости полимерных материалов. Если время эксплуатационной работоспособности полимерного материала будет занижено, то полимер будет изъят из эксплуатации раньше, чем будет исчерпан его ресурс – это экономически невыгодно. Если же сроки эксплуатации будут завышены, то полимерное изделие выйдет из строя во время эксплуатации, что может привести к серьезным последствиям и финансовым потерям.

Специалистами АО «Институт пластмасс» разработан технологический процесс синтеза полисульфона марки ПСФ-190, позволяющий ускорить и удешевить его производство. Главным отличием данного технологического процесса является проведение синтеза в растворе диметилацетамида и отсутствие стадии блокировки концевых гидроксильных групп [3].

Целью данной работы являлось изучение влияния низкотемпературного термоокислительного старения на физико-механические и электрические характеристики образцов полисульфона

ПСФ-190 (АО «Институт Пластмасс») и полисульфона марки Udel P1700 (Solvay Speciality Polymers), изучение структурных изменений, происходящих в полимерах в процессе термоокислительного старения, и прогнозирование срока их эксплуатации.

Выбранные марки полисульфона ПСФ-190 и Udel-P-1700 характеризуются близкими значениями молекулярных масс, приведенной вязкости, плотности. Исследуемые полисульфоны отличаются процентным содержанием концевых гидроксильных групп (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики ПСФ-190 и Udel P1700.

Наименование показателя	ПСФ-190	Udel-P-1700
Плотность, г/см ³	1,233	1,230
Приведенная вязкость, дл/г	0,46	0,50
Средневесовая молекулярная масса, г/моль	60000	65000
Содержание концевых гидроксильных групп –ОН, %	0,055	0,007

Стандартные образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате ARBURG Allrounder 320K/700-250. Перед переработкой полисульфоны высушивались в вакуумном сушильном шкафу при температуре 140°C до остаточной влажности 0,01%.

Были проведены ускоренные испытания в режиме термоокислительного старения согласно ГОСТ 9.707-81. Термоокислительное старение проводили при температурах 140, 150, 160 и 170°C на воздухе в электрошкафу сушильном фирмы «ТермИКС» (Россия) модели СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М с принудительной вентиляцией.

Выбранные температуры находятся в области стеклообразного состояния полимеров – ниже температуры стеклования. Длительность термоокислительного старения составляла 6000 часов. Промежуточные съемы проводились при временах термоокислительного старения: 1, 5, 20, 50, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 часов. Влияние термоокислительного старения изучали по изменению деформационно-прочностных показателей, определенных в режиме растяжения согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине Z020 фирмы Zwick/Roell (Германия), по изменению удельного объемного электрического сопротивления (ГОСТ 6433.2-71) с использованием тераомметра Е6-13А и по изменению плотности (ГОСТ 15139-69 – гидростатическим методом в среде этилового спирта). Исследование структуры образцов проводили методом Фурье-ИК-спектроскопии на приборе SpectrumOne фирмы PerkinElmer (США). Исследование релаксационного α -перехода полимеров проводили методом ДСК по ГОСТ 55135-2012 на приборе для определения термодинамических свойств веществ DSC 8500 фирмы PerkinElmer (США).

В процессе термоокислительного старения происходит изменение цвета образцов от светло-желтого до темно-коричневого, что связано с процессами окисления образцов. При этом с увеличением температуры термоокислительного старения интенсивность изменения цвета образцов возрастает (рис. 1).



Рис. 1. Изменение цвета образцов ПСФ-190 и Udel P1700 после термоокислительного старения: 1 – Udel P1700 исходный; 2 – Udel P1700 после термоокислительного старения при 170°C в течение 6000 ч; 3 – ПСФ-190 исходный; 4 – ПСФ-190 после термоокислительного старения при 170°C в течение 6000 ч.

Для оценки изменения свойств в процессе термоокислительного старения были выбраны показатели «предел текучести при растяжении» и «относительное удлинение при разрыве» как наиболее чувствительные к термоокислительному старению.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости предела текучести при растяжении от длительности термоокислительного старения при температурах 140°C, 150°C, 160°C и 170°C для ПСФ-190 и Udel P1700.

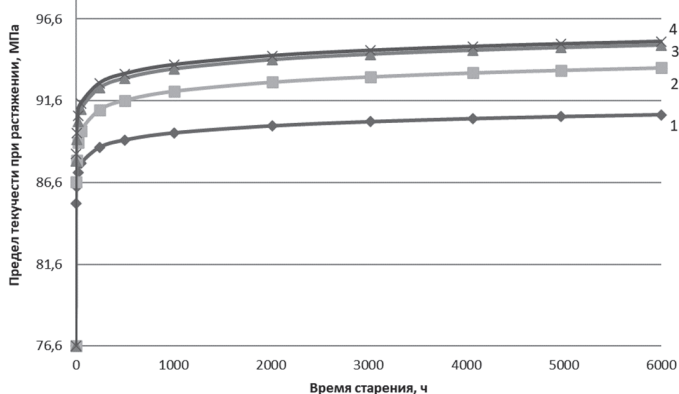


Рис. 2. Зависимость предела текучести при растяжении от длительности термоокислительного старения ПСФ-190 при температуре: 1 – 140°C; 2 – 150°C; 3 – 160°C; 4 – 170°C.

Как видно из представленных данных, для обоих полимеров в процессе термоокислительного старения при температурах 140,

150, 160 и 170°C происходит увеличение показателя «предел текучести при растяжении». В процессе термоокислительного старения вплоть до 6000 часов для ПСФ-190 и для Udel P1700 не наблюдается хрупкого разрушения, образцы имеют предел вынужденной эластичности. Для ПСФ-190 и Udel P1700 кривые зависимости предела текучести при растяжении от времени и температур старения характеризуются наличием двух участков с различной интенсивностью изменения показателя. В первые 250 часов старения происходит наиболее значительное изменение данного показателя, затем интенсивность изменения показателя снижается и практически вплоть до 6000 часов остается постоянной. Рост показателя «предел текучести при растяжении» обусловлен, по-видимому, повышением межмолекулярного взаимодействия в полимере при низкотемпературном термоокислительном старении [4, 5].

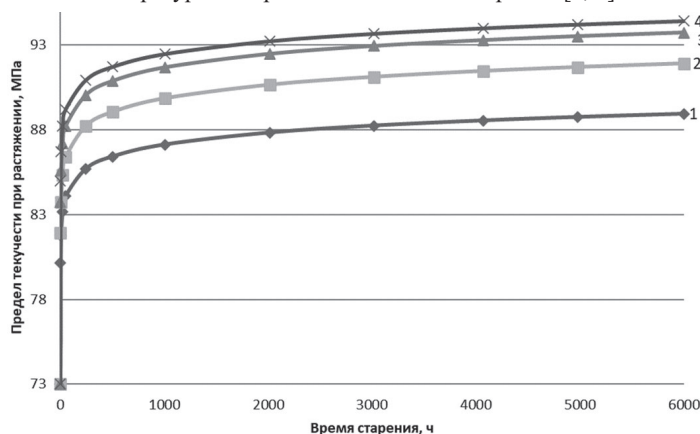


Рис. 3. Зависимость предела текучести при растяжении от длительности термоокислительного старения Udel P1700 при температуре: 1 – 140°C; 2 – 150°C; 3 – 160°C; 4 – 170°C.

Показатель «относительное удлинение при разрыве» в процессе термоокислительного старения для ПСФ-190 и Udel P1700 снижается, и на кинетической кривой можно выделить два временных диапазона старения с различной интенсивностью изменения показателя «относительное удлинение при разрыве». В первые 250 часов старения происходит наиболее интенсивное изменение данного показателя со 110% до 7–9% для ПСФ-190 и со 130% до 9–14% для Udel P1700. За последующие 5750 часов интенсивность изменения показателя «относительное удлинение при разрыве» незначительно снижается и практически остается без изменения.

Таблица 2. Изменение удельного объемного сопротивления ПСФ-190 в процессе термоокислительного старения.

ПСФ-190	Удельное объемное сопротивление, Ом·см		
	Температура, °C		
Время, ч	140	160	170
0	$3,9 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$
250	$7,7 \cdot 10^{16}$	$5,5 \cdot 10^{16}$	$4,1 \cdot 10^{16}$
500	$4,5 \cdot 10^{16}$	$8,1 \cdot 10^{16}$	$8,4 \cdot 10^{16}$
1000	$4,1 \cdot 10^{16}$	$3,4 \cdot 10^{16}$	$6,1 \cdot 10^{16}$
2000	$5,6 \cdot 10^{16}$	$4,4 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{16}$
3000	$4,5 \cdot 10^{16}$	$5,9 \cdot 10^{16}$	$2,4 \cdot 10^{16}$
5000	$3,2 \cdot 10^{16}$	$9,0 \cdot 10^{16}$	$3,4 \cdot 10^{16}$

Таблица 3. Изменение удельного объемного сопротивления Udel P1700 в процессе термоокислительного старения.

Udel P1700	Удельное объемное сопротивление, Ом·см		
	Температура, °C		
Время, ч	140	160	170
0	$4,9 \cdot 10^{16}$	$4,9 \cdot 10^{16}$	$4,9 \cdot 10^{16}$
250	$5,8 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^{16}$	$9,9 \cdot 10^{16}$
500	$5,8 \cdot 10^{16}$	$8,6 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{17}$
1000	$4,4 \cdot 10^{16}$	$5,8 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{16}$
2000	$4,2 \cdot 10^{16}$	$6,9 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{17}$
3000	$4,5 \cdot 10^{16}$	$7,9 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{16}$
5000	$2,4 \cdot 10^{16}$	$8,5 \cdot 10^{16}$	$4,7 \cdot 10^{16}$

Изменение показателя «удельное объемное сопротивление», характеризующее диэлектрические свойства исследуемых поли-

сульфонов в условиях термоокислительного старения, представлено в таблицах 2 и 3 для ПСФ-190 и Udel P1700 соответственно.

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что термоокислительное старение при выбранных временах выдержки и температурах не оказывает существенного влияния на величину удельного объемного сопротивления для данных полимеров.

Изучалось изменение плотности исследуемых материалов в процессе термоокислительного старения. Как показали исследования, под влиянием температуры и времени старения происходит увеличение плотности полисульфонов ПСФ-190 и Udel P1700 (таблица 4).

Таблица 4. Свойства ПСФ-190 и UdelP1700 исходных и после воздействия температуры 170°C и времени старения 250, 2000 и 6000 ч.

Образец	Плотность, г/см ³			
	Исходный	250 ч	2000 ч	6000 ч
ПСФ-190	1,233±0,001	1,244±0,001	1,244±0,001	1,245±0,001
Udel P1700	1,230±0,001	1,243±0,001	1,241±0,001	1,241±0,001

Заметное изменение плотности происходит в течение первых 250 часов, и дальнейшее увеличение времени выдержки при заданных температурах не оказывает воздействия на показатель. Рост плотности, по-видимому, связан с увеличением плотности упаковки макромолекул, что подтверждает предположение, высказанное авторами в ряде работ [6, 7], о том, что аморфная фаза полимеров характеризуется отсутствием устойчивого дальнего порядка, наличием флуктуаций плотности, которые могут иметь определённую упорядоченность и, при определенных условиях, служить в дальнейшем зародышами кристаллов.

С целью изучения изменения структуры ПСФ-190 и Udel P1700 под влиянием температуры и времени в условиях ускоренных климатических испытаний проводили исследование методом ИК-спектроскопии образцов полисульфонов исходных и после 2000 и 5000 часов термоокислительного старения при температуре 170°C. Температура была выбрана как температура, при которой наиболее существенно проявляются процессы структурирования и деструкции.

ИК-спектры исходных полисульфонов представлены на рис. 4 и 5.

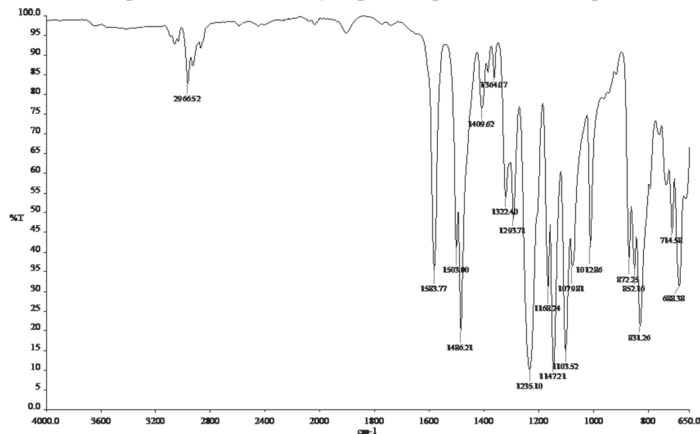


Рис. 4. ИК-спектр ПСФ-190.

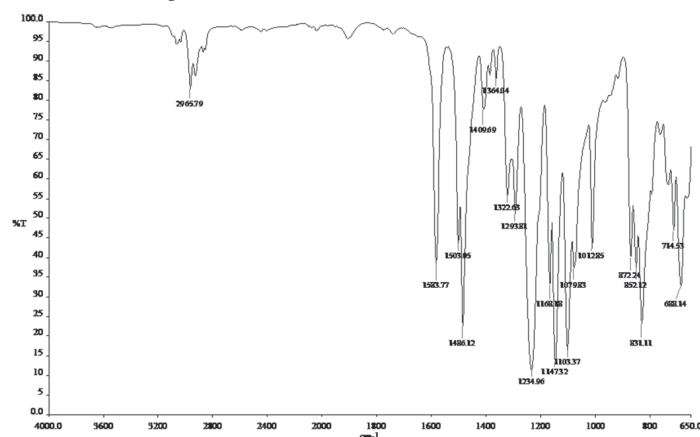


Рис. 5. ИК-спектр Udel P1700.

ИК спектры ПСФ-190 и Udel P1700 идентичны. Как известно [8], в ИК-спектрах полисульфонов 3300–2850 см⁻¹ – область коле-

баний углеродных связей –CH–CH₃; 1850–1400 см⁻¹ – область колебаний C=C и бензольных колец (два максимума); 1400–400 см⁻¹ – основная область, характерная для полисульфонов. Это область колебаний связей O=S=O, –SO₂ и C–O–C.

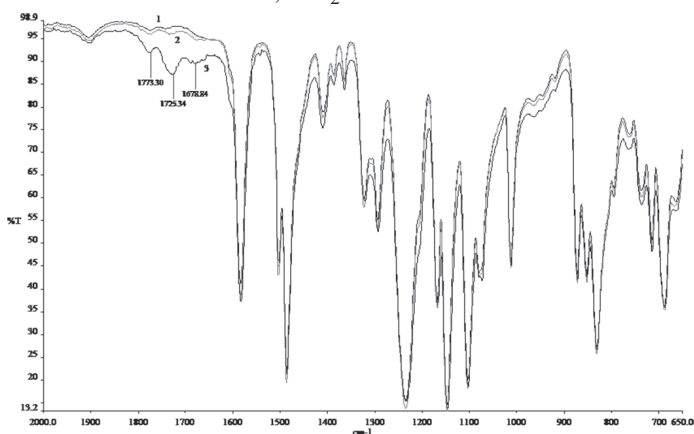


Рис. 6. ИК-спектр ПСФ-190, снятый с поверхности наружного слоя образца: 1 – исходный образец, 2 – образец после экспонирования при 170°C в течение 2000 час, 3 – образец после экспонирования при 170°C в течение 5000 час.

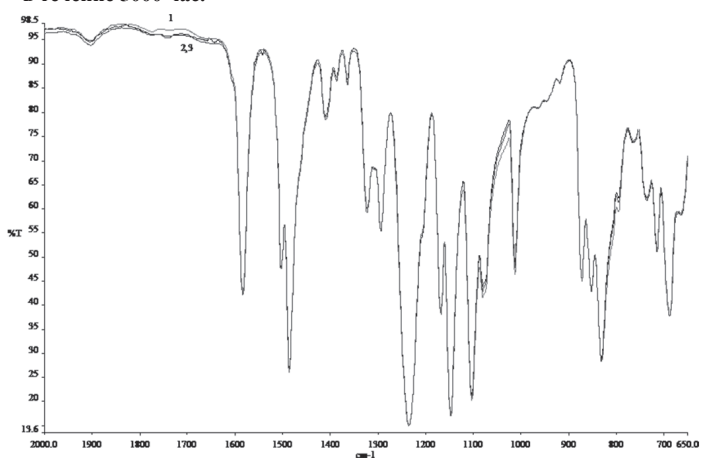


Рис. 7. ИК-спектр Udel P1700, снятый с поверхности наружного слоя образца: 1 – исходный образец, 2 – образец после экспонирования при 170°C в течение 2000 час, 3 – образец после экспонирования при 170°C в течение 5000 час.

В ИК-спектрах ПСФ-190 после 2000 и 5000 часов экспозиции, снятых с поверхности наружного слоя образца, появляются полосы поглощения валентных колебаний в диапазоне 1800–1700 см⁻¹ (рис. 6), которые не наблюдаются в таких же ИК-спектрах Udel P1700 (рис. 7). В ПСФ-190 идет процесс окисления поверхностного слоя образца с образованием карбонильных групп.

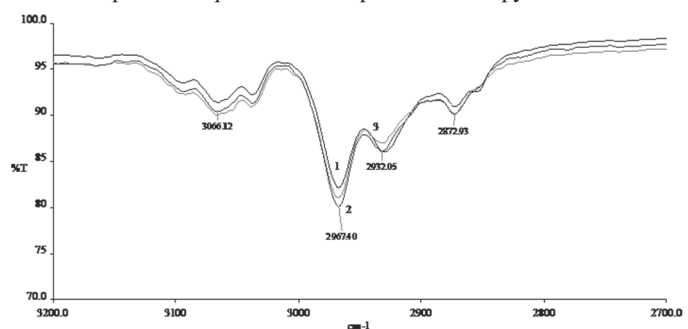


Рис. 8. ИК-спектр ПСФ-190, снятый с поверхности внутреннего слоя образца: 1 – исходный образец, 2 – образец после экспонирования при 170°C в течение 2000 час, 3 – образец после экспонирования при 170°C в течение 5000 час.

В ИК-спектрах образца Udel P1700, в отличие от ИК-спектров образцов ПСФ-190 (рис. 8) после 2000 и 5000 часов экспозиции, снятых с поверхности внутреннего слоя лопатки, появляются полосы поглощения валентных колебаний в диапазоне 3000–2800 см⁻¹ (рис. 9), что связано как с изменением конформации цепи макромолекулы [9], так и с образованием –CH₂– групп, которые образуются при окислении –CH₃ групп. Методом спектрофотометрии было

установлено, что происходит увеличение содержания концевых гидроксильных групп –ОН в образце Udel P1700 после выдержки при температуре 170°C в течение 2000 часов с 0,007 до 0,011%.

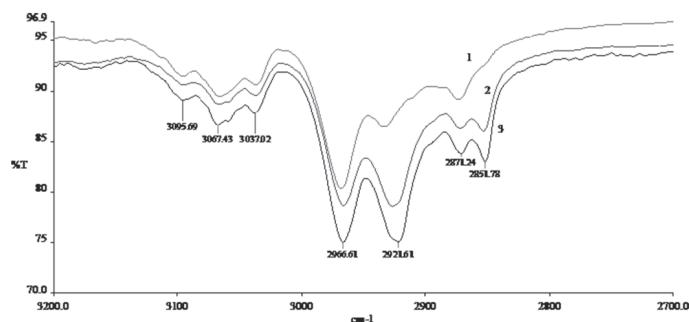


Рис. 9. ИК-спектр Udel P1700, снятый с поверхности внутреннего слоя образца: 1 – исходный образец, 2 – образец после экспонирования при 170°C в течение 2000 час, 3 – образец после экспонирования при 170°C в течение 5000 час.

Методом ИК-спектроскопии показано, что процессы термоокисления в ПСФ-190 и Udel P1700 протекают по-разному. В ПСФ-190 окисление метильных групп идет с поверхностного слоя с образованием карбонильных групп. В Udel P1700 предположительно идет окисление метильных групп с образованием –CH₂– групп.

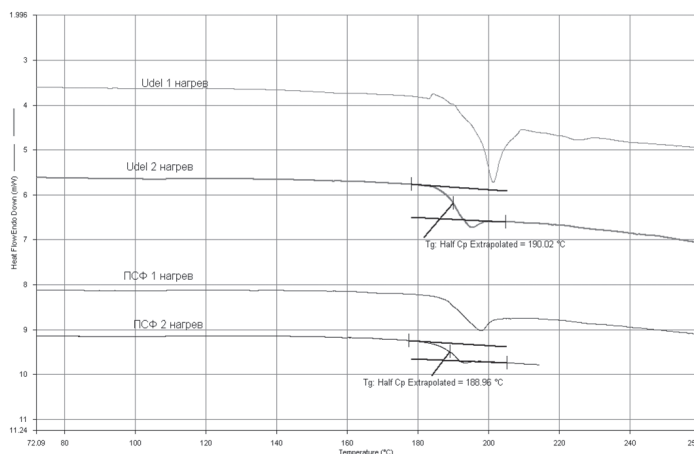


Рис. 10. Кривые ДСК полисульфонов после воздействия температуры 170°C и времени старения 2000 ч.

Методом ДСК проводилось определение температуры стеклования ПСФ-190 и Udel P1700 исходных и после воздействия температуры 170°C в течение 2000 часов. Результаты исследования представлены на рис. 10 и в таблице 5.

Таблица 5. Влияние термоокислительного старения на температуру стеклования полисульфонов и диапазон α-перехода.

Материал	Значение температуры стеклования и интервала α-перехода			
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
	Исходные		После 2000 часов	
ПСФ-190	185±1	12	189±1	13
Udel P1700	187±1	10	190±1	13

Как показали исследования температурного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, для полисульфонов характерен узкий интервал перехода. Температурная область перехода (10–13°C) свидетельствует об узком наборе кинетических единиц, участвующих в процессе стеклования.

Значения температуры стеклования исходных ПСФ-190 и Udel P1700 близки. Под влиянием температуры и времени старения происходит увеличение температуры стеклования на 3–4°C. Рост температуры стеклования полисульфонов может быть связан с увеличением плотности молекулярной упаковки макромолекул.

С целью прогнозирования изменения деформационно-прочностных свойств от температуры и времени старения для описания кинетической кривой было применено уравнение первого порядка для двух неконкурирующих процессов по ГОСТ 9.707-81, так как вышеприведенные данные по влиянию термоокислительного старения на деформационно-прочностные характеристики показывают наличие на кривой зависимости «показатель – время старения»

двух участков с различной интенсивностью изменения показателя:

$$X(t) = X_{\text{пред}} \pm \gamma_1 \cdot \exp(-K_1 \cdot t) \pm \gamma_2 \cdot \exp(-K_2 \cdot t),$$

где $X(t)$ – значение показателя в момент времени t , $X_{\text{пред}}$ – предельное значение показателя, K_1 и K_2 – константы скорости процесса, γ_1 и γ_2 – коэффициенты.

Полученные данные были обработаны по ГОСТ 9.707-81 (метод 1), определены значения кажущейся энергии активации процессов, проходящих в полисульфоне при низкотемпературном термоокислительном старении в зависимости от температуры старения, что позволяет прогнозировать изменение основных деформационно-прочностных свойств в разных температурных условиях хранения. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации процесса низкотемпературного термоокислительного старения, определенные по изменению показателя «предел текучести при растяжении», для ПСФ-190 составили 112 и 115 кДж/моль, для Udel P1700 – 113 и 112 кДж/моль. Построены кривые прогноза для различных температур старения (рис. 11, 12, 13 и 14).

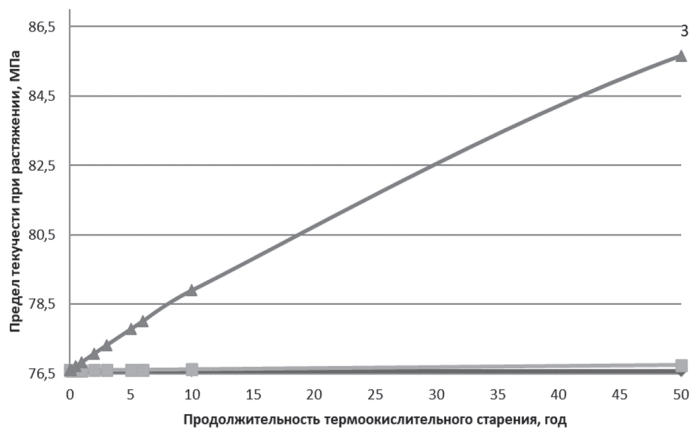


Рис. 11. Кривая прогноза ПСФ-190 – зависимость предела текучести при растяжении от продолжительности термоокислительного старения при различных температурах: 1 – 23°C; 2 – 60°C; 3 – 100°C.

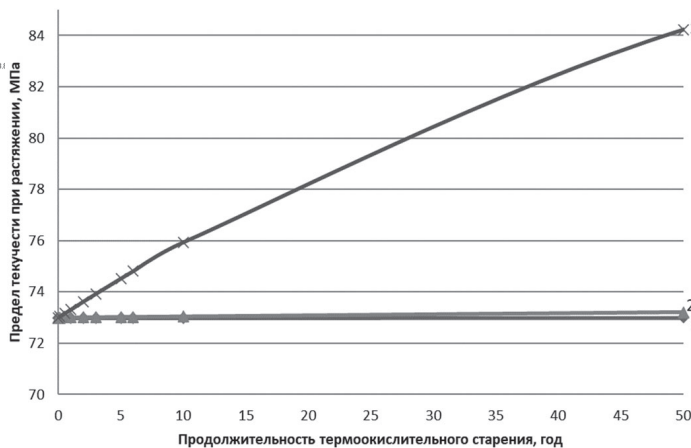


Рис. 12. Кривая прогноза Udel P1700 – зависимость предела текучести при растяжении от продолжительности термоокислительного старения при различных температурах: 1 – 23°C; 2 – 60°C; 3 – 100°C.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод, что в условиях хранения в течение 50 лет (диапазон температур от 23°C до 60°C) полисульфон ПСФ-190 и Udel P1700 сохраняет высокий уровень деформационно-прочностных свойств. Интенсивность изменения показателя «предел текучести при растяжении» и «относительное удлинение при разрыве» для Udel P1700 в диапазоне температур до 60°C выше, чем для ПСФ-190. С понижением температуры хранения материала ниже 23°C происходит снижение интенсивности процессов термоокислительного старения, протекающих в полимере. Как было показано ранее [10], для обоих полимерных материалов – ПСФ-190 и Udel P1700 – значение температуры хрупкости находится в диапазоне температур ниже минус 60°C. Таким образом, можно отметить, что в диапазоне температур от минус 60 до 60°C для исследуемых полимеров характерно сохранение деформационно-прочностных свойств в течение не менее 50 лет.

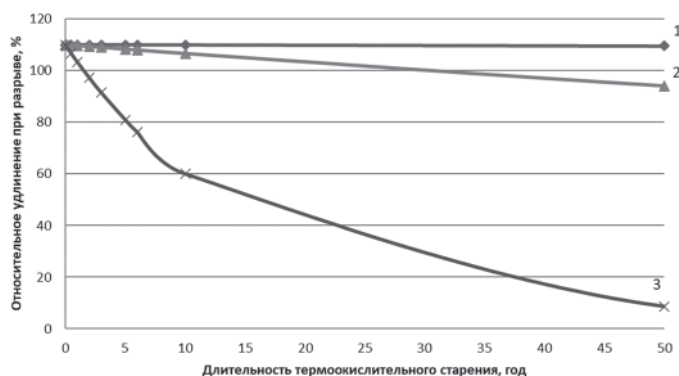


Рис. 13. Кривая прогноза ПСФ-190 – зависимость относительного удлинения при разрыве от продолжительности термоокислительного старения при различных температурах старения: 1 – 23°C; 2 – 60°C; 3 – 100°C.

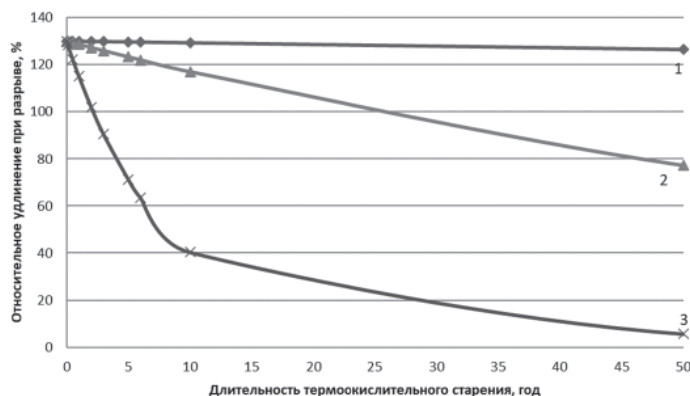


Рис. 14. Кривая прогноза Udel P1700 – зависимость относительного удлинения при разрыве от продолжительности термоокислительного старения при различных температурах старения: 1 – 23°C; 2 – 60°C; 3 – 100°C.

С использованием методики UL 746B был определен относительный безударный механический температурный индекс (RTI) – температура сохранения пятидесятипроцентного значения исходного показателя «прочность при растяжении» в течение 100000 часов. Для исследуемых полисульфонов ПСФ-190 и Udel P1700 относительный безударный механический температурный индекс UL RTI одинаков и составляет 120°C, что на 20–30°C ниже данных, приведенных в литературных источниках [11, 12].

Выводы

Установлено, что величина удельного объемного сопротивления полисульфонов не изменяется при воздействии температур и времени в условиях низкотемпературного термоокислительного старения. Основные изменения таких характеристик, как плотность, предел текучести при растяжении, относительное удлинение при разрыве образца наблюдаются в течение первых 250 часов при всех температурах. Повышение значений предела текучести, по-видимому, происходит в результате роста плотности упаковки макромолекул, что подтверждается увеличением значений плотности (1,233–1,244 г/см³ для ПСФ-190, 1,230–1,243 г/см³ для Udel P1700).

Методом ИК-спектроскопии показано, что процессы термоокисления в ПСФ-190 и Udel P1700 протекают по-разному. В ПСФ-190 окисление метильных групп идет с поверхностного слоя с образованием карбонильных групп. В Udel P1700, предположительно, идет окисление метильных групп с образованием CH₂ групп.

Методом ДСК показано, что в процессе термоокислительного старения под влиянием температуры и времени температура стеклования возрастает, что связано с увеличением плотности упаковки макромолекул. Релаксационный α-переход в исследуемых полисульфонах характеризуется узким набором кинетических единиц, участвующих в α-переходе, и незначительным температурным интервалом перехода.

Процесс термоокислительного старения при хранении полисульфонов ПСФ-190 и Udel P1700 при температурах от минус 60 до 60°C не оказывает существенного влияния на деформационно-прочностные свойства в течение 50 лет.

Литература

1. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. – 224 с.
2. Kuroda S.I., Terarechi K., Negani K., Mita I. Degradation of aromatic polymers. 1. Rates of crosslinking and chain scission during thermal degradation of several soluble aromatic polymers. Eur. Polym. J. 1989. vol. 25. №1. p. 1–7.
3. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов. // Пластические массы, 2003, №11, с. 3–7.
4. Matsuoka S. Failure of plastics., Ed. Broetow. N.Y.: SPE and Hausor. 1986. Ch.3.
5. Launterbur P. In determination of organic structures by physical methods., Ed. Nachod F.C. N.Y.: Academic Press. 1962, vol. 2. p. 7.
6. Михайлов Н.В., Шершнев В.А., Шарай Т.А. и др. Основы физики и химии полимеров. М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
7. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Изд. АН СССР, 1952
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. – 695 с.
9. Шабдаш А.Н., Коновалова Б.Е., Рейтбурд Л.И. и др. Спектроскопическое изучение структуры полисульфонов. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. №6, НИИТЭХИМ, 1976, С. 41–43.
10. Пексимов, О.Е. Изучение температурных переходов в ПСФ-190 Udel P1700 с помощью теплофизических, диэлектрических и физико-механических методов исследования / О.Е. Пексимов // V Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» (тезисы докладов), ОАО «Издательство «Иваново»», 2013, С. 136–137
11. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и материалы на их основе / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2005. – №7. – С. 14–17.
12. Udel Design Guide [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2018-08/Udel-PSU-Design-Guide_EN-v5.0_0_0.pdf, свободный.

**Исследование кинетики кристаллизации полиэфирэфиркетона
с низким значением показателя текучести расплава в изотермическом режиме**
**The investigation of low melt flow index polyetheretherketone crystallization kinetics
in isothermal mode**

А.А. СОЛОВЬЕВ^{1,2}, Е.Ю. ЛЯШЕНКО¹, М.Б. КОМОЛОВ^{1,2}, К.А. ЯКОВЛЕВА¹

A.A. SOLOVYEV^{1,2}, E.YU. LYASHENKO¹, M.B. KOMOLOV^{1,2}, K.A. YAKOVLEVA¹

¹ АО «Институт пластмасс», Россия, Москва

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

¹ JSC "Plastics Institute", Moscow, Russia

² Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia
mongousse2@yandex.ru

Исследована кинетика кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением показателя текучести расплава. Работа проводилась с целью получения параметров кинетики кристаллизации, которые позволяют влиять на свойства получаемых изделий при переработке полиэфирэфиркетона в толстостенные изделия.

В качестве материала был выбран полиэфирэфиркетон с низким значением показателя текучести расплава марки ПЭЭК-5Г. Изучение процесса проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии в изотермическом режиме.

Обработка экспериментальных данных проведена по уравнению Колмогорова–Аврами, энергия активации процесса определялась по уравнению Киссинджера.

Рассчитаны параметры процесса; скорость образования и роста кристаллических структур, энергия активации процесса; установлен диапазон температур для кристаллизации ПЭЭК в технологическом процессе получения толстостенных изделий.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, ПЭЭК, кинетика кристаллизации, энергия активации, уравнение Колмогорова–Аврами, уравнение Киссинджера

The crystallization kinetics of low melt flow index polyetheretherketone has been investigated. The purpose of the work was obtaining the parameters of the crystallization kinetics, which allow influencing the properties of the products obtained during the processing of polyetheretherketone into thick-walled products.

The considered material was PEEK-5G grade polyetheretherketone with low melt flow index. The study of the process was carried out by the method of differential scanning calorimetry in isothermal mode.

The processing of experimental data was performed using Kolmogoroff–Avrami equation, the activation energy of the process – using Kissinger one.

The parameters of the process were calculated: the nucleation and growth rates of crystalline structures, the activation energy of the process. The temperature range for the crystallization of polyetheretherketone in the technological process of obtaining thick-walled products has been established.

Keywords: polyetheretherketone, PEEK, crystallization kinetics, Kolmogoroff–Avrami equation, Kissinger equation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-12-14

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический конструкционный материал с температурой эксплуатации 250°C и выше. Композиционные материалы на основе ПЭЭК могут работать при температурах вплоть до 300°C. ПЭЭК был впервые получен в 1978 г. в Великобритании [1]. Интерес к этому материалу в Российской Федерации в последние годы неуклонно растет. На территории АО «Институт пластмасс» запущено опытно-промышленное производство ПЭЭК различной вязкости по запатентованной технологии [2].

Цель данной работы заключается в получении параметров кинетики кристаллизации экструзионного ПЭЭК с низким значением показателя текучести расплава (ПТР) в диапазоне от 1 до 5 г/10 мин в изотермическом режиме. Производство марок ПЭЭК с низким значением ПТР может иметь промышленное значение при выпуске таких изделий, как: толстостенные трубы, стержневые полуфабрикаты, объемные неполые изделия.

Известны работы, рассматривающие кинетику кристаллизации ПЭЭК [3–8], начиная с 1986 г. – для ненаполненного ПЭЭК, до

нашего времени – для композитов на его основе. Исследования проводятся различными методами прямого и косвенного изучения кинетики кристаллизации, как в изотермическом, так и в неизо-термическом (динамическом) режимах при различном переохлаждении. Регулируя степень кристалличности, производитель получает возможность влиять на физико-механические свойства, такие как: ударная вязкость по Шарпи, предел прочности при разрыве и другие. Знание температур кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением ПТР и времени кристаллизации дает возможность регулировать процесс экструзии в формующей оснастке. Это позволяет управлять скоростью получения изделий, снижая количество внутренних напряжений и сокращая стадию дальнейшего отжига изделия. Последнее особенно актуально при производстве погонажных изделий.

Теоретическое обоснование

В начале исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии необходимо получить экспериментальные зависимости теплового потока от времени $H = f(\tau)$.

Полученные экспериментальные зависимости теплового потока от времени $H = f(\tau)$ не позволяют сразу использовать разработанную методику [9] и уравнение Колмогорова–Аврами. Полученные экспериментальные данные необходимо обработать по уравнению (1).

$$X_r = \frac{\int_0^{\tau} \left(\frac{dH}{d\tau} d\tau \right)}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH}{d\tau} d\tau \right)} \quad (1)$$

Физический и вычислительный эксперимент учитывают вероятностный характер процесса.

Первым шагом расчета является определение индукционного периода процесса кристаллизации $\tau_{\text{инд}}$. Индукционным называется период, когда процесс кристаллизации уже начался, но на графике зависимости $\eta = f(\tau)$ не происходит изменений (график остается параллельным оси x).

На втором шаге происходит вычисление скорости зарождения кристаллических структур $\varpi_3 = f(T)$ (2) и ее зависимости от переохлаждения $\varpi_3 = f(T)$.

$$\varpi_3 = \frac{1}{\tau_{\text{инд}} V} \quad (2)$$

$\tau_{\text{инд}}$ – индукционный период процесса, V – объем образца.

Степень кристалличности определяем, используя уравнение Колмогорова–Аврами для обоих случаев.

$$\eta(\tau_k) = 1 - \exp(-K\tau_k^{n+1}) \quad (3)$$

$\eta(\tau_k)$ – степень кристалличности, K – константа скорости кристаллизации, n – коэффициент роста кристаллов, τ_k – время от начала процесса.

Считая рост пятен послойным ($n = 3$), а образующиеся кристаллические структуры сферическими, преобразуем (3).

$$\nu_A = \left[\frac{-\ln[(1 - \eta(\tau_k))]^{\frac{n+1}{\beta \varpi_{\text{nuc}} \tau_k^{n+1}}}}{\beta \varpi_{\text{nuc}} \tau_k^{n+1}} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Восходящие ветви зависимостей ϖ_3 , как и в случае других превращений со структурной перестройкой исходной системы, хорошо описываются степенными зависимостями и могут быть получены по нижеследующему уравнению:

$$\varpi_3 = B_3(\Delta T)^n \quad (5)$$

Энергия активации процесса кристаллизации определялась по методике, описанной в [11], по уравнению Киссинджера

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (6)$$

где Φ – скорость охлаждения образца ($60^\circ\text{C}/\text{мин}$), T_p – температура кристаллизации, ΔE – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Энергия активации процесса определяется графически: необходимо построить зависимость $\ln(\Phi/T_p^2) = f(1/T_p)$. Угол наклона полученной кривой будет равняться $\Delta E/R$, откуда становится возможным вычисление ΔE .

Материалы и методы

В качестве материала был выбран ПЭЭК-5Г производства АО «Институт пластмасс». Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Perkin Elmer DSC 8500 в изотермическом режиме при температурах 306, 308, 310°C по ГОСТ 56757-2015 (ИСО 11357-7:2002) [6].

Результаты и обсуждение

Температуры для проведения исследования методом ДСК были выбраны по следующему принципу: при проведении эксперимента при температуре 312°C наблюдалась слишком низкая скорость процесса кристаллизации. Это ведет к большому времени технологического цикла, нежелательному в потоковом производстве.

При проведении эксперимента при температурах ниже 306°C процесс кристаллизации протекал слишком быстро. Столь быстрое протекание процесса не позволяет получить характеристики процесса кристаллизации, что, в свою очередь исключает возможность качественно влиять на процесс производства изделий.

В результате предварительных экспериментов был выбран диапазон температур 306– 310°C .

Результаты изучения процесса изотермической кристаллизации ПЭЭК-5Г представлены на рис. 1; значения энтальпий кристаллизации – в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпия кристаллизации образцов ПЭЭК.

№ п/п	Температура изотермической кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Энтальпия кристаллизации, Дж/г
1	310	25,2
2	308	29,7
3	306	25,2

Полученные данные, представленные на рис. 1 и в таблице 1, удовлетворительно согласуются с литературными данными [3–4].

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением переохлаждения уменьшается время процесса кристаллизации. Это согласуется с литературными данными [8], в которых представлено изучение кинетики кристаллизации ПЭЭК марки Victrex 450g, и позволяет сделать вывод, что с увеличением вязкости увеличивается время кристаллизации. Также из рис. 2 видно, что при температуре 306°C процесс кристаллизации начинается очень быстро, что затрудняет определение индукционного периода кристаллизации.

По полученным зависимостям $\eta = f(t)$ были определены величины индукционного периода для процесса кристаллизации ПЭЭК при исследуемых температурах. Результаты расчета приведены в таблице 2.

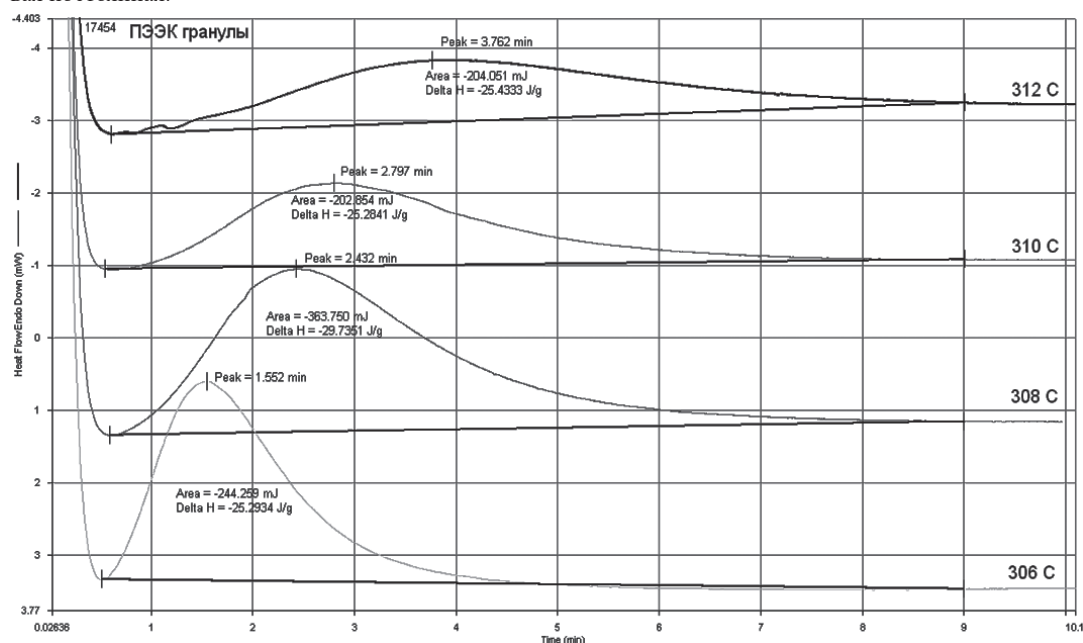
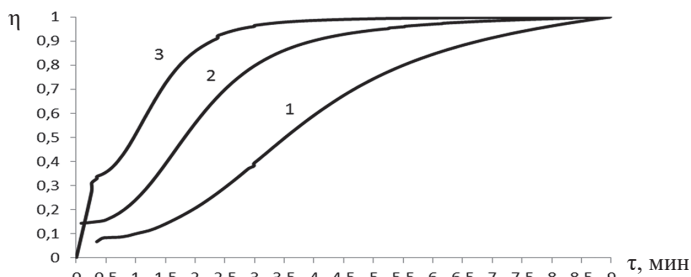


Рис. 1. Экзотермические кривые кристаллизации ПЭЭК при температурах 312°C , 310°C , 308°C , 306°C .

Таблица 2. Результаты определения индукционного периода кристаллизации образцов ПЭЭК.

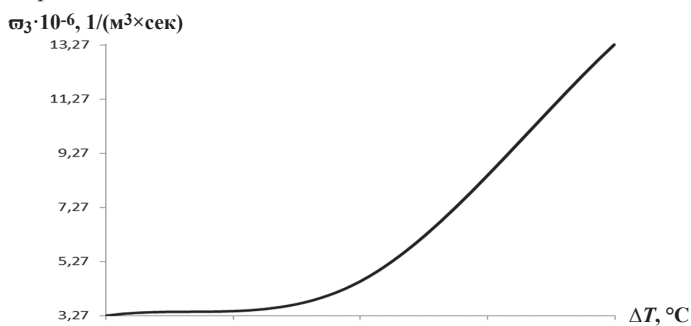
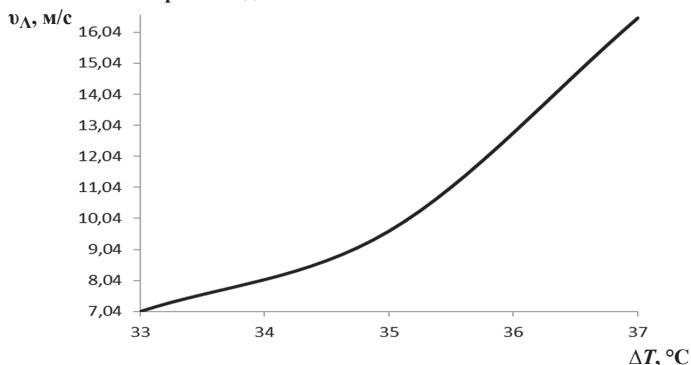
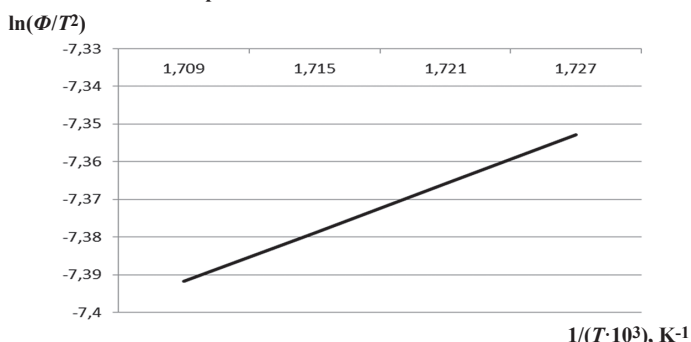
Температура кристаллизации, °С	310	308	306
Индукционный период, $\tau_{\text{инд}}$, сек	61	44	16

**Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПЭЭК от времени при температурах 310°C (1), 308°C (2), 306°C (3).**

Из таблицы 2 видно, что с увеличением переохлаждения величина индукционного периода понижается. Проведение процесса при температурах ниже 306°C не позволяет определить значение индукционного периода.

Согласно литературным данным [3–9], показатель экспоненты в уравнении Колмогорова–Аврами варьируется от 1 [4] до 2,5 [3] и 2,7 [5]. Из этого следует, что расчет экспоненты в уравнении Аврамы в большой степени зависит от условий эксперимента. В случае, описанном в [5], при температуре 310°C показатель экспоненты в уравнении Колмогорова–Аврами равнялся 2,7, что согласуется с допущением авторов о принятии показателя экспоненты $n = 3$.

Результаты расчета скорости зарождения кристаллов приведены на рис. 3.

**Рис. 3. Зависимость скорости зарождения кристаллических образований ПЭЭК от переохлаждения.****Рис. 4. Зависимость линейной скорости роста кристаллических образований ПЭЭК от переохлаждения.****Рис. 5. Графические данные, полученные по методу Киссинджера для образцов ПЭЭК.**

Полученные по графической зависимости 5 значения и значение энергии активации приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расчет энергии активации для образцов ПЭЭК.

Φ/T^2	$\ln(\Phi/T^2)$	$1/(T-10^3)$, K ⁻¹	ΔE
0,000616	-7,39166	1,709	318 кДж/моль ⁻¹
0,000624	-7,3788	1,715	
0,000632	-7,36586	1,721	
0,000641	-7,35283	1,727	

Заключение

Исследовано влияние переохлаждения на процесс кристаллизации полиэфирэфиркетона в изотермическом режиме: показано, что увеличение переохлаждения ускоряет процесс кристаллизации. Рассчитаны следующие параметры процесса: индукционный период, скорость зарождения и роста кристаллических структур. Показана применимость предложенной авторами методики к описанию процесса кинетики кристаллизации ПЭЭК. Рассчитана энергия активации процесса кристаллизации. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с литературными данными по кинетике кристаллизации схожей марки ПЭЭК Victrex 450g, что позволяет сделать вывод о применимости ПЭЭК-5Г для производства толстостенных изделий.

Литература

1. R. May Polyetheretherketones// Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2008, Wiley, p. 1–9. DOI:10.1002/0471440264.pst266.
2. Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Патент РФ №2673242 Способ получения полиэфирэфиркетона, 2018.
3. C.N. Velisaris, J.C. Seferis Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices// Polymer Engineering and Science, V. 26, Iss. 22, 1986, p. 1574–1581. <https://doi.org/10.1002/pen.760262208>.
4. S. Tan, A. Su, J. Luo, E. Zhou Crystallization kinetics of poly(ether ether ketone) (PEEK) from its metastable melt// Polymer, V. 40, Iss. 5, 1999, p. 1223–1231.
5. G.D. Vasconcelos, R.L. Mazur, E.C. Botelho, M.C. Rezende, M.L. Costa Evaluation of crystallization kinetics of poly (ether-ketone-ketone) and poly (ether-ether-ketone) by DSC// J. Aerosp. Technol. Manag. 2010, V.2 №2, pp. 152–162. <https://doi.org/10.3390/polym11010124>.
6. M. Naffakh, M.A. Gomez, G. Ellis, C. Marco Isothermal Crystallization Kinetics of PEEK/Vectra Blends by DSC and Time-Resolved Synchrotron X-ray Diffraction// Polymer Engineering & Science, 2006, 46 (10), pp. 1411–1418. <https://doi.org/10.1002/pen.20619>.
7. A. Alvaredo, M.I. Martin, P. Castell, R.G. de Villoria J.P. Fernandez-Blasquez Non-isothermal crystallization behaviour of PEEK/ Graphene Nanoplatelets Composites from Melt and Glass States// Polymers (Basel), V. 11, Iss. 1, 2019, p. 124 <https://doi.org/10.3390/polym11010124>.
8. J. Seo, A.M. Gohn, O. Dubin, H. Takahashi, H. Hasegawa, R. Sato, A.M. Rhoades, R.P. Schaake, P.H. Colby // Isothermal crystallization of poly(ether ether ketone) with different molecular weights over a wide temperature range// Polymer Crystallization, 2, (1), 2019, p. 1–12. DOI:10.1002/pcr2.10055.
9. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем// дисс. на соиск уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011, 254 с.
10. ГОСТ 56757-2015 (ИСО 11357-7:2002) Дифференциальная сканирующая калориметрия. Часть 7. Определение кинетики кристаллизации.
11. Y. Shi, L. Wen, Z. Xin Study on the crystallization activation energy of poly (L-lactic acid) nucleated with P-tert-butylcalix[8] arene // Polymers and composites, Vol. 26, №2, 2018, pp. 169–175. <https://doi.org/10.1177/096739111802600205>.

Закономерности изменения комплекса физико-механических, трибологических и биологических свойств биосовместимого материала на основе полиэфирэфиркетона от содержания гексагонального нитрида бора

Regularities of changes in the complex of physicomechanical, tribological and biological properties of a biocompatible material based on polyetheretherketone from the content of hexagonal boron nitride

А.Б. КАРАБАНОВА², О.Е. ПЕКСИМОВ¹, Т.И. АНДРЕЕВА¹, Т.Н. ПРУДСКОВА¹, А.Н. ШЕВЕЙКО², Д.В. ШТАНСКИЙ², Ф.С. СЕНАТОВ², В.А. БАЛАБАНОВА¹, В.М. ГУРЕНЬКОВ¹, А.Р. ИЛАСОВ²

A.B. KARABANOVA², O.E. PEKSIMOV¹, T.I. ANDREEVA¹, T.N. PRUDSKOVA¹, A.N. SHEVEYKO², D.V. SHTANSKY², F.S. SENATOV², V.A. BALABANOVA¹, V.M. GURENKOV¹, A.R. ILYASOV²

¹ Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

¹ Joint-Stock Company "Institute of Plastics named after G. S. Petrov", Moscow, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

anna_karabanova_97@mail.ru

Данная работа посвящена разработке биосовместимого полимер-композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона (ПЕЕК) с добавлением армирующей фазы – гексагонального нитрида бора (h-BN). Данный композит рассматривается как перспективный материал для применения в медицине, например, для изготовления компонентов эндопротеза тазобедренного сустава (ЭТБС) или пластин для фиксации переломов.

В работе рассмотрены свойства исходных компонентов разрабатываемого материала, изучены данные о биосовместимости материалов на основе ПЕЕК и об их применении в медицине, в частности, в ортопедии. По экспериментальным данным изучено влияние различной концентрации h-BN на свойства композита. В ходе работы были исследованы морфология и размер частиц исходных материалов, а также поверхность полученных образцов после испытаний, получены и проанализированы зависимости деформационно-прочностных, трибологических и биологических характеристик от состава композита. Приведен краткий анализ полученных результатов, а также предложены перспективные направления применения разработанного материала в ортопедии.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, гексагональный нитрид бора, механические испытания, трибология, эндопротезирование, цитотоксичность, биосовместимость

This work is devoted to the development of a biocompatible polymer-composite material based on polyetheretherketone (PEEK) with the addition of a reinforcing phase - hexagonal boron nitride (h-BN). This composite is considered as a promising material for use in medicine, for example, for the manufacture of components of a hip joint endoprosthesis or plates for fixing fractures.

The paper considers the properties of the initial components of the material under development, studies the data on the biocompatibility of materials based on PEEK and their application in medicine, in particular, in orthopedics. Experimental data were used to study the effect of different concentrations of h-BN on the properties of the composite. In the course of the work, the morphology and size of the particles of the starting materials, as well as the surface of the obtained samples after testing, were investigated, the dependences of the deformation-strength, tribological and biological characteristics on the composition of the composite were obtained and analyzed. A brief analysis of the results obtained is presented, as well as promising directions for the application of the developed material in orthopedics are proposed.

Keywords: polyetheretherketone, hexagonal boron nitride, mechanical tests, tribology, endoprosthetics, cytotoxicity, biocompatibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-15-20

Одним из наиболее перспективных полимеров, применяемых в настоящее время в медицине, является полиэфирэфиркетон (ПЕЕК). Это биосовместимый и инертный материал, используемый для изготовления широкого спектра медицинских изделий, среди которых ортопедические (эндопротезы суставов, дентальные имплантаты), позвоночные имплантаты, пластины для фиксации переломов и другие.

Биосовместимость полимера ПЕЕК была впервые подтверждена три десятилетия назад [1]. Значения модуля упругости, прочност-

ные и трибологические характеристики полиэфирэфиркетон способствуют их широкому применению в производстве композитов, армированных угле- и стекловолокном или модифицированных различными функциональными добавками [2]. В качестве функциональных добавок используют нано- и микропорошки гексагонального нитрида бора (h-BN), дисульфида молибдена (MoS₂), технического углерода (C) и политетрафторэтилена (PTFE).

К концу 1990-х годов ПЕЕК стал одним из основных термопластов, применяемых для замены металлических компонентов

имплантатов, особенно в ортопедии [3, 4] и травматологии [5, 6]. В 1998 г. РЕЕК был коммерчески предложен в качестве биоматериала для имплантатов (Invibio, Ltd, Великобритания) [7]. Многочисленные исследования подтверждают успешную клиническую эффективность применения РЕЕК [8, 9, 10, 11, 12]. Исследования материалов на основе РЕЕК также сосредоточены на изучении совместимости полимера с биоактивными добавками, например, гидроксиапатитом в качестве наполнителя или поверхностного покрытия [13, 14]. Разработка новых биосовместимых полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из самых востребованных направлений в области современного биоматериаловедения [15].

На сегодняшний день существует небольшое количество работ, описывающих свойства композитов РЕЕК/h-BN [16, 17]. Однако стоит учесть, что изменение свойств композита сильно зависит от структуры исходных компонентов, размера частиц, уровня кристалличности и других параметров.

Целью данной работы является изготовление образцов композита РЕЕК с добавлением h-BN и проведение комплекса исследований полученных образцов, включая изучение структуры и морфологии образцов (сканирующая электронная микроскопия – СЭМ), проведение испытаний по определению механических (испытания на растяжение, сжатие, изгиб и удар) и трибологических свойств, а также исследование биологических свойств композитов РЕЕК/h-BN *in vitro*.

Объекты и методы исследований

В работе были исследованы деформационно-прочностные, трибологические и биологические свойства композиций на основе РЕЕК (АО «Институт Пластмасс», марка ПЭЭК – 50П, Россия) с добавлением h-BN (ТОО «Плазматерм», марка НР, Россия) в сравнении с исходным РЕЕК. Исследуемые в работе материалы:

- исходный РЕЕК (ПЭЭК – 50П);
- композиции РЕЕК/h-BN: 1% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_1%); 3% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_3%); 5% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_5%).

Композиции на основе РЕЕК с различным содержанием h-BN получали на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера (Labtech Engineering Co., Ltd, Таиланд) в АО «Институт Пластмасс».

Стандартные образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением на литьевой машине Elektron-Evo 75 (Milacron LLC).

Испытания в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью подвижного зажима проведены по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) на универсальной испытательной машине Z020 (Zwick/Roell, Германия).

Модуль упругости (E) рассчитывали методом регрессии на участке кривой «напряжение – относительная деформация» от 0,05% до 0,25% относительной деформации с использованием компьютерного программного обеспечения TestXpert (Zwick/Roell, Германия).

Испытания материалов при статическом изгибе проводились по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) на универсальной испытательной машине Z020 (Zwick/Roell, Германия) с датчиком силы на 20 кН.

Испытания в режиме сжатия образцов проводили по ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) на универсальной испытательной машине Z100 (Zwick/Roell, Германия) с использованием датчика силы на 100 кН.

Расчет деформационно-прочностных показателей при растяжении, сжатии и изгибе производили с использованием компьютерного программного обеспечения TestXpert (Zwick/Roell, Германия).

Испытания по определению ударной вязкости материалов по Изоду с надрезом типа А проводили по ГОСТ 19109-2017 (ISO 180/A) на маятниковом копре HIT 50P (Zwick/Roell, Германия). Запас энергии маятника при испытании составлял 2,75 Дж.

Для определения структурных особенностей полученные образцы полимерных композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Определяли структуру композитов, распределение частиц h-BN в объеме полимера, размеры частиц. Для исследования применялся сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией Jeol 7600F (Jeol Ltd., Япония).

В ходе работы было проведено две серии трибологических испытаний образцов: на воздухе и в жидкости, имитирующей физиологическую среду организма – simulated body fluid (SBF). Иссле-

дования проводились по методике Ball-on-Disc в соответствии со стандартом ASTM G99-17 [18] на оборудовании High Temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний в жидкости трибومتر был оснащен ячейкой, изготовленной из капролона и политетрафторэтилена. Параметры испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные параметры трибологических испытаний.

Параметр	Значение
Дистанция	1000 м
Радиус дорожек	4 мм – на воздухе, 8 мм – в SBF
Линейная скорость	10 см/с
Нагрузка	10 Н
Температура	37°C
Контртело	шар Al_2O_3 , диаметр – 6 мм

Для испытания на износ "ball-on-disk" требуются два образца. Контртело, штифт с закругленным концом, расположен перпендикулярно образцу, обычно плоскому круглому диску. В качестве контртела часто используется жестко удерживаемый шар. На рис. 1 представлена схема системы испытаний "ball-on-disk".

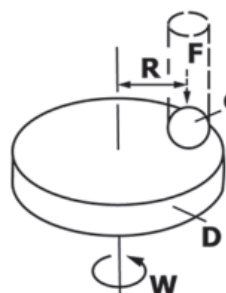


Рис. 1. Схема системы испытаний на износ "ball-on-disk". F – нормальная сила на контртеле, d – диаметр шарика, D – диаметр диска, R – радиус дорожки износа, W – скорость вращения диска.

После проведения трибологических испытаний профили дорожек износа были исследованы с помощью оптического профилометра WYKO NT1100, структура и размер продуктов износа были изучены методом СЭМ на электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Япония).

Была проведена серия испытаний экспериментальных образцов по определению коэффициента трения на приборе для определения коэффициента трения пластмасс типа МИ-2 по ГОСТ 11629-2017 и на абразивный износ по ГОСТ 11012-2017.

Для проведения тестов на цитотоксичность были использованы мезенхимальные стволовые клетки (MMSC) 4 пассажа, выделенные из жировой ткани крысы, а также фибробласты мышцы SC1, приобретённые в банке ATCC. Клетки культивировались в среде DMEM/F12 (минимально необходимая среда Дульбеко) с добавлением 10% FBS (фетальная бычья сыворотка) и 1% L глутамина при температуре 37°C и концентрации CO_2 5%.

Исследование биосовместимости и биоактивности: перед испытаниями образцы исходного РЕЕК и РЕЕК/h-BN были простерилизованы в 96% этиловом спирте в течение 7 дней. Затем в течение 24 часов они были выдержаны в растворе фосфатного буферного раствора (PBS) для избавления от остатков этилового спирта. Далее образцы помещались в лунки 48-луночного планшета.

Клетки высаживали по 50 тысяч на лунку непосредственно на исследуемые образцы. Их количество определялось на автоматическом счётчике EVE (NanoEnTec Inc., Южная Корея). Добавление красителя MTS (CellTiter 96 AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega)) было произведено через 48 часов инкубации клеток с образцами, после чего были произведены отбор среды из лунок и последующее измерение её оптической плотности на длине волны 490 нм. Полученные значения для лунок, в которых клетки инкубировались с образцами, сравнивали с оптической плотностью контрольных лунок. Измерения были выполнены два раза с использованием трёх повторов.

Суть метода MTS-теста заключается в том, что добавленный в лунку краситель (3-(4,5 диметилтиазол 2 ил) 5 (3 карбоксиметоксифенил) 2 (4 сульфонил) 2Н тетразолиум) перерабатывается клетками в формазановый продукт. Краситель и продукт имеют различную степень поглощения излучения с длиной волны 490 нм, поэтому, снимая показания на спектрофотометре, можно определить

долю выживших клеток, как отношение коэффициентов поглощения образца к контролю ($A_{обр}/A_{контр}$ 100%).

Выживаемость клеток с растворами, содержащими продукты износа образцов, также определялась методом MTS-теста. Было использовано два вида растворов: SBF и клеточная среда DMEM/F12. Клетки MMSC и SC1 высаживались в 96-луночные планшеты в количестве 15 тысяч/луночка. Через 24 часа половина клеточной среды лунок была заменена на раствор с продуктами износа. Ещё через 48 часов было произведено добавление красителя MTS.

Данные были проанализированы с использованием теста множественного сравнения Даннета со статистической значимостью $P < 0,05$ в GraphPad Prism 5.

Результаты испытаний

На рис. 2 представлены СЭМ изображения использованных для получения композиций порошков PEEK и h-BN. Видно, что частицы порошка PEEK сферической формы размером 50–100 мкм, а h-BN представляют собой микропластины, размер которых составляет в среднем 10 мкм.

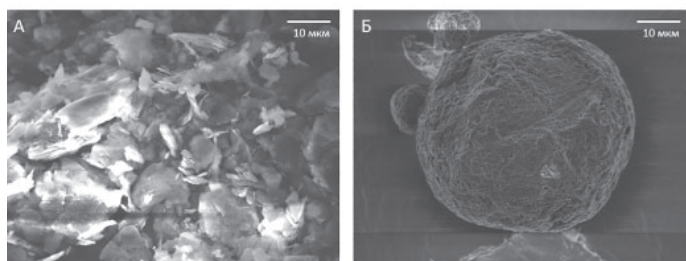


Рис. 2. СЭМ изображения порошков PEEK и h-BN. А – h-BN, ТОО «Плазмотерм»; Б – PEEK, АО «Институт Пластмасс».

В таблице 2 представлены результаты исследования деформационно-прочностных характеристик.

Установлено, что добавление 1% масс. h-BN в PEEK способствовало увеличению модуля упругости при растяжении в пределах 4%, что существенно выше стандартного отклонения, в то время как значения прочности и относительного удлинения при разрыве находятся в пределах точности определения. Значительные изменения наблюдались при добавлении 3% и 5% масс. h-BN. Значения модуля упругости при растяжении образцов PEEK/h-BN_3% и PEEK/h-BN_5% увеличились на 11% и 19%, соответственно, при увеличении на 10–15% прочности при разрыве. Рост показателя прочности при разрыве можно объяснить повышением деформируемости указанных композиций относительно исходного PEEK. Величина относительного удлинения при разрыве композиций по сравнению с данным показателем исходного PEEK увеличивается почти в 1,5 раза. Объяснение подобного эффекта требует дальнейшего исследования. Следует обратить внимание на то, что в большинстве случаев для полимер-композиционных материалов с наполнителями в виде микронных порошков наблюдается уменьшение указанного показателя [19, 20]. По видимому, использованная при создании композиций функциональная добавка h-BN проявляет себя как модифицирующая.

Как и в случае с испытанием на растяжение, при изгибе прослеживается тенденция роста значений модуля упругости с увеличением содержания h-BN в PEEK: показатель модуля упругости PEEK/h-BN_3% и PEEK/h-BN_5% увеличился на 11% и 18%. Увеличение значений модуля упругости при растяжении и изгибе композитов на основе PEEK с добавкой h-BN можно объяснить введением в PEEK высокомодульного h-BN, величина модуля упругости которого на порядок выше, чем у PEEK [21].

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики образцов.

Наименование показателя	Исходный PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Деформационно-прочностные характеристики при растяжении				
Модуль упругости при растяжении, МПа	3908 ± 55	4053 ± 44	4338 ± 22	4642 ± 74
Прочность при разрыве, МПа	84,8 ± 3,7	80,4 ± 0,9	94,9 ± 5,8	98,0 ± 0,8
Деформационно-прочностные характеристики при изгибе				
Модуль упругости при изгибе, МПа	4031 ± 52	4089 ± 52	4471 ± 79	4744 ± 24
Деформационно-прочностные характеристики при сжатии				
Напряжение при сжатии при установленной относительной деформации 10%, МПа	134 ± 1,0	134 ± 1,6	127 ± 1,9	126 ± 1,9

Параметром, характеризующим поведение исследуемых полимерных материалов при сжатии, был выбран показатель напряжения при сжатии при установленной относительной деформации 10%. Значения показателя напряжения при сжатии при установленной относительной деформации 10% незначительно уменьшаются (в пределах 5–6%) с увеличением содержания h-BN. Изменения наблюдаются с 3% h-BN в PEEK. Следует отметить, что значения относительной деформации при сжатии при разрушении PEEK и PEEK/h-BN высокие (более 70%, 60% соответственно), образцы деформируются, проявляя упругие, упруго-вязкие и пластические деформации.

СЭМ изображения сколов образцов после испытания на растяжение показаны на рис. 3. Поверхности поперечных сечений образцов композиционных материалов существенно более неоднородные и шероховатые, чем у исходного PEEK. На изображениях поверхностей поперечных сечений композитов PEEK/h-BN в месте разрыва отчетливо видны включения микронных частиц. На рис. 3Г видно, что, в целом, частицы h-BN ориентированы в направлении приложения нагрузки.

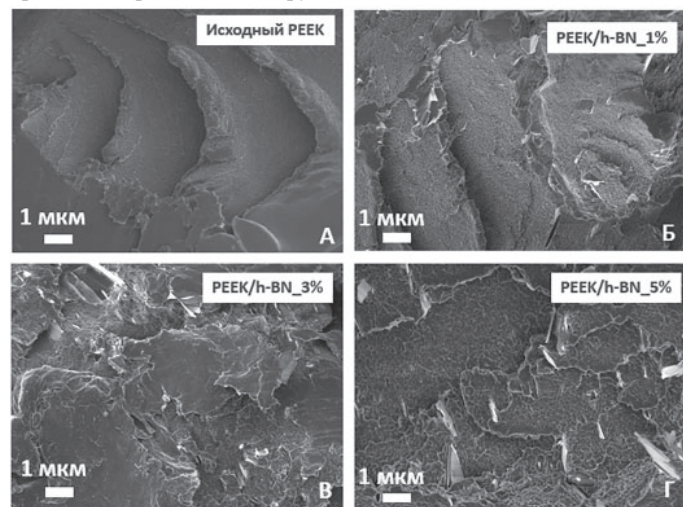


Рис. 3. СЭМ изображения области разрушения при растяжении в поперечном сечении образцов.

Добавление 1% масс. h-BN в PEEK позволило увеличить значение ударной вязкости по Изоду по сравнению с исходным PEEK примерно на 28% при сохранении показателя для композиций с содержанием 3 и 5% масс. h-BN, таблица 3. Образцы с надрезом при определении ударной вязкости по Изоду характеризуются разрушением типа С – «полное разрушение – разрушение, при котором образец разделяется на две или несколько частей».

На рис. 4 представлены результаты измерения коэффициента трения образцов в двух режимах: на воздухе и в среде, имитирующей жидкость человеческого тела (SBF). Оба испытания проводились при температуре 37°C, приближенной к температуре человеческого тела.

При испытании на воздухе коэффициент трения композитов PEEK/h-BN выше, чем у исходного PEEK. В данном случае, по-видимому, h-BN выступил в роли абразива, тем самым, увеличив трение между образцом и контртелом. При добавлении среды SBF наблюдался обратный эффект, и с увеличением содержания h-BN в матрице PEEK от 1% до 5% масс. коэффициент трения снижался. Можно предположить, что h-BN взаимодействует с SBF, образуя трибослой между поверхностью образца и контртелом, который способствует снижению трения между двумя поверхностями.

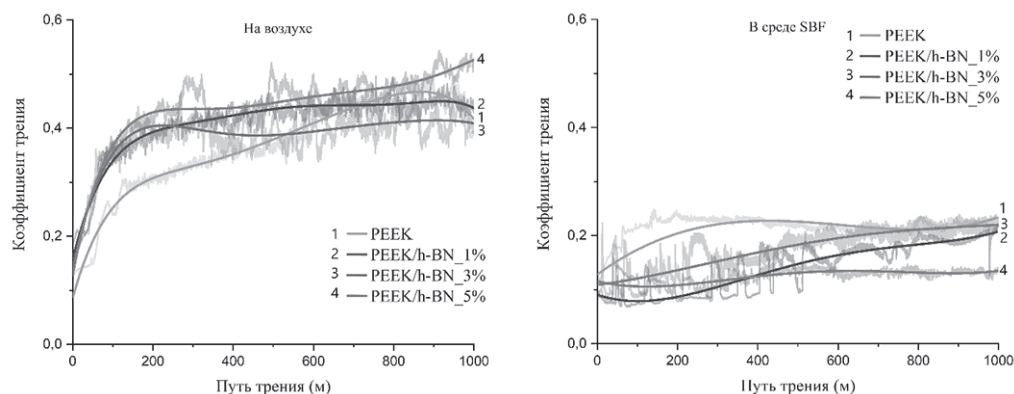


Рис. 4. Коэффициент трения в испытаниях "ball-on-disk" на воздухе и в среде SBF.

Таблица 3. Результаты определения ударной вязкости по Изоду.

Наименование образца	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²
Исходный PEEK	4,3 ± 0,7
PEEK/h-BN_1%	5,5 ± 0,3
PEEK/h-BN_3%	5,4 ± 0,2
PEEK/h-BN_5%	5,3 ± 0,2

На основании результатов расчёта скорости износа образцов, таблица 4, установлено, что добавление h-BN в композит на основе PEEK не снизило скорость износа, а в случаях композитов PEEK/h-BN_1% и PEEK/h-BN_3% даже повысило данный показатель в сравнении с исходным PEEK. Такая тенденция наблюдается и при испытании на воздухе, и при добавлении среды SBF. Композит PEEK/h-BN_5% не показал улучшенных противоизносных

характеристик при добавлении SBF, несмотря на снижение коэффициента трения.

Таблица 4. Трибологические характеристики образцов.

Наименование образца	Потеря объема, мм ³		Скорость износа, 10 ⁻⁶ мм ³ /Н·м	
	Воздух	SBF	Воздух	SBF
PEEK	0,117	0,050	11,7	5,01
PEEK/h-BN_1%	0,171	0,091	17,1	9,12
PEEK/h-BN_3%	0,241	0,082	24,1	8,16
PEEK/h-BN_5%	0,155	0,058	15,5	5,81

После проведенных трибологических испытаний дорожки износа были изучены с помощью оптического профилометра. 3D-изображения и профили дорожек износа, испытанных на воздухе и в SBF, показаны на рисунках 5–8.

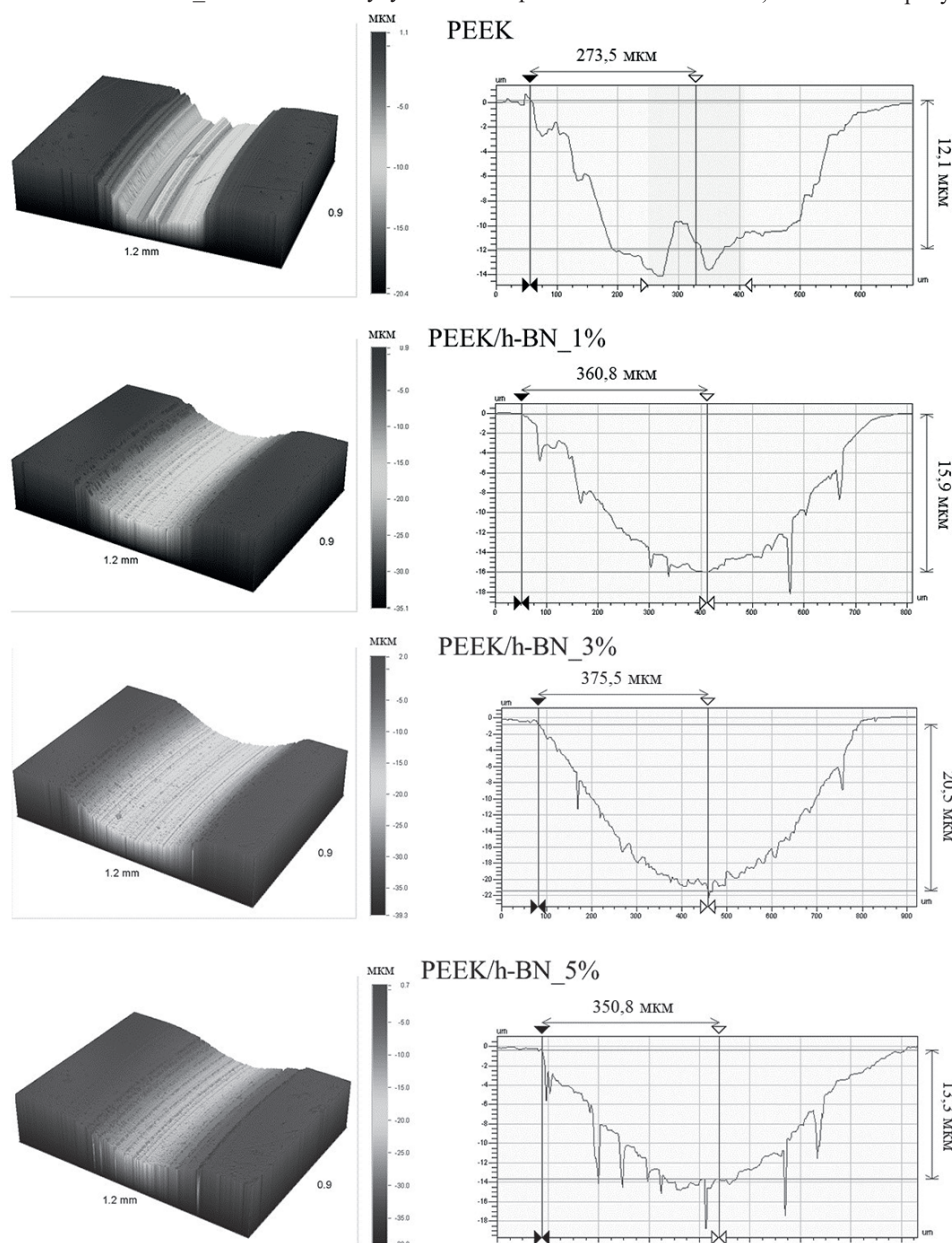


Рис. 5. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK, PEEK/h-BN_1% после испытаний на воздухе.

Рис. 6. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK/h-BN_3%, PEEK/h-BN_5% после испытаний на воздухе.

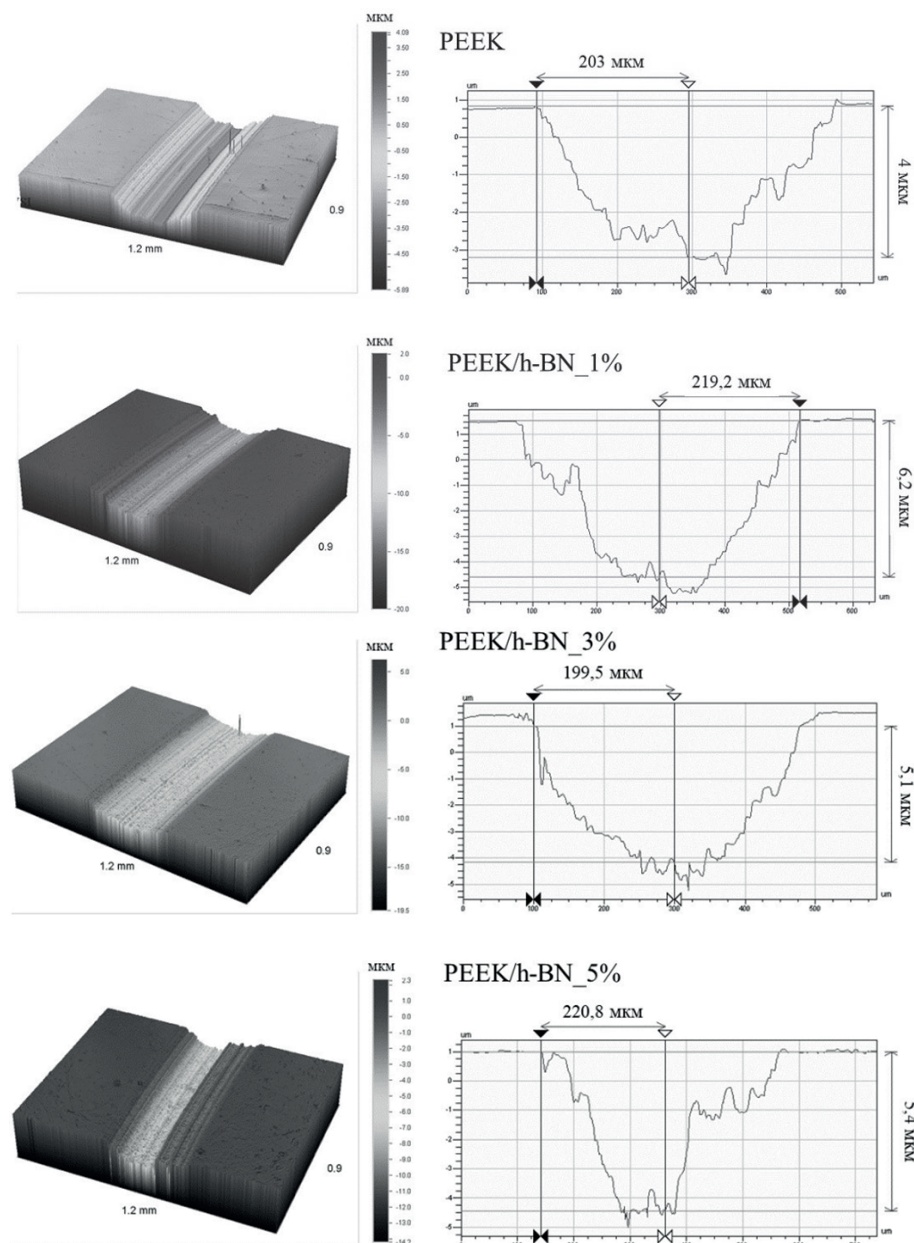


Рис. 7. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK, PEEK/h-BN_1% после испытаний в SBF.

Рис. 8. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK/h-BN_3%, PEEK/h-BN_5% после испытаний в SBF.

По результатам определения коэффициента трения по ГОСТ 11629-2017, таблица 5, видно, что добавление h-BN в PEEK приводит к повышению коэффициента трения при испытаниях на воздухе с использованием контртела в виде стального диска. Такая же зависимость коэффициента трения от содержания h-BN наблюдалась при испытаниях по методике "ball-on-disk", проведенных на воздухе.

Таблица 5. Результаты определения коэффициента трения, ГОСТ 11629-2017.

Наименование показателя	PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Коэффициент трения	$0,40 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,00$	$0,46 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$

Показатель истирания по ГОСТ 11012-2017, таблица 6, также увеличивается с ростом содержания массовой доли h-BN в матрице PEEK. Полученные данные подтверждаются предыдущими результатами по скорости износа материала, которые также свидетельствовали о том, что добавление h-BN не способствует улучшению параметров износостойкости композита.

Таблица 6. Результаты определения показателя истирания пластмассы, ГОСТ 11012-2017.

Наименование показателя	PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Плотность, г/см ³	1,306	1,299	1,320	1,326
Показатель истирания, мм ³ /м	$3,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$

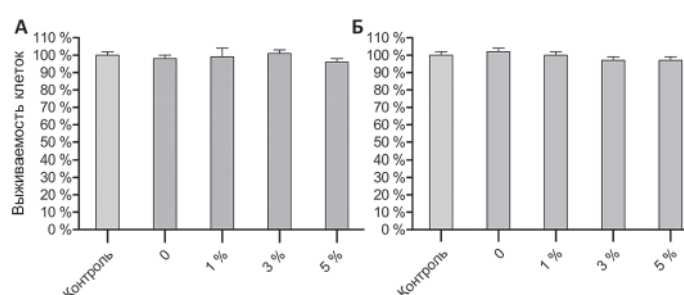


Рис. 9. Выживаемость клеток MMSC и SC1. А – MMSC; Б – SC1 в присутствии образцов в течение 48 часов.

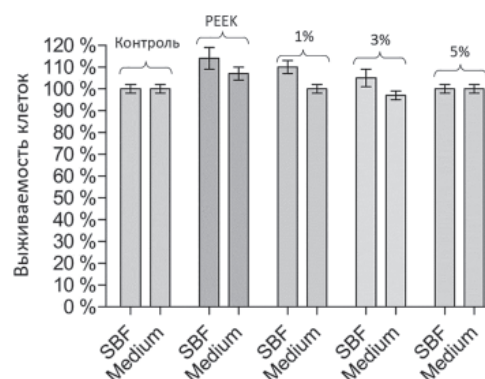


Рис. 10. Выживаемость клеток в присутствии продуктов износа образцов в течение 48 часов в различных средах.

По данным проведенного МТС-теста, результаты которого представлены на рис. 9, образцы не проявили цитотоксических свойств на временной точке 48 часов на ММС и SC1 клетках. Лишь образец, содержащий 5% масс. h-BN, показал небольшую токсичность, что может быть связано с неровностями краёв образцов, а не со свойствами материала. Продукты износа образцов также не показали цитотоксичности, о чем свидетельствуют результаты, представленные на рис. 10.

Исследования на цитотоксичность *in vitro* показали, что образцы и продукты износа образцов композиционного материала PEEK/h-BN не проявляют цитотоксических свойств по отношению к ММС и SC1 клеткам.

Выводы

Показано, что добавление h-BN в PEEK позволяет снизить коэффициент трения в SBF, однако не влияет на износостойкость композита. В то же время значительно улучшаются деформационно-прочностные характеристики композитов PEEK/h-BN при растяжении и изгибе в сравнении с исходным PEEK. Также образцы не проявили цитотоксических свойств *in vitro*.

Установлено, что композиционный материал PEEK + 3% h-BN по комплексу деформационно-прочностных, трибологических и биологических характеристик может быть рекомендован для дальнейших клинических исследований с целью применения в медицине.

Работа выполнена на базе АО «Институт Пластмасс» при поддержке НИТУ «МИСиС» и Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор от 18 декабря 2019 г. №14894ГУ/2019.

Литература

- Williams D.F., McNamara A., Turner R.M. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987.
- Skinner H.B. Composite technology for total hip arthroplasty // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1988. – №235.
- Liao K. Performance characterization and modeling of a composite hip prosthesis // *Experimental Techniques*. – 1994. – V. 18. – №5.
- Maharaj G.R., Jamison R.D. Intraoperative impact: Characterization and laboratory simulation on composite hip prostheses // *ASTM Special Technical Publication*. – 1993. – №1178.
- Kelsey D.J., Springer G.S., Goodman S.B. Composite implant for bone replacement // *Journal of Composite Materials*. – 1997. – V. 31. – №16.
- Corvelli A.A., Biermann P.J., Roberts J.C. Design, analysis, and fabrication of a composite segmental bone replacement implant // *Journal of Advanced Materials*. – 1997. – V. 28. – №3.
- Green S., Schlegel J. A polyaryletherketone biomaterial for use in medical implant applications // *Polymers for the Medical Industry, Proceedings of a Conference held in Brussels*. – 2001.
- Williams D. New horizons for thermoplastic polymers. // *Medical device technology*. – 2001. – V. 12. – №4.
- Toth J.M., Wang M., Estes B.T., et al. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications // *Biomaterials*. – 2006.
- Brantigan J.W., Neidre A., Toohey J.S. The Lumbar I/F Cage for posterior lumbar interbody fusion with the Variable Screw Placement System: 10-year results of a Food and Drug Administration clinical trial // *Spine Journal*. – 2004. – V. 4. – №6.
- Akhavan S., Matthiesen M.M., Schulte L., et al. Clinical and histologic results related to a low-modulus composite total hip replacement stem // *Journal of Bone and Joint Surgery – Series A*. – 2006. – V. 88. – №6.
- Wang A., Lin R., Stark C., et al. Suitability and limitations of carbon fiber reinforced PEEK composites as bearing surfaces for total joint replacements // *Wear*. – 1999.
- Yu S., Hariram K.P., Kumar R., et al. In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/ polyetheretherketone biocomposites // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – №15.
- Fan J.P., Tsui C.P., Tang C.Y., et al. Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – №23.
- Kurtz S.M. An Overview of PEEK Biomaterials // *PEEK Biomaterials Handbook*. – 2012.
- Tharajak J., Palathai T., Sombatsompop N. Tribological properties of flame sprayed hexagonal boron nitride/polyetheretherketone coatings // *Advanced Materials Research*. – 2012.
- Tharajak J., Palathai T., Sombatsompop N. Scratch resistance and adhesion properties of PEEK coating filled with h-BN nanoparticles // *Advanced Materials Research*. – 2013.
- ASTM International. ASTM G99-17, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus // *Annual Book of ASTM Standards*. – 2017. – V. 05. – №2016.
- Panin S. V., Nguyen D.A., Kornienko L.A., et al. Comparison on efficiency of solid-lubricant fillers for polyetheretherketone-based composites // *AIP Conference Proceedings*. – 2018.
- Puértolas J.A., Castro M., Morris J.A., et al. Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/PEEK composites // *Carbon*. – 2019.
- Смирнов Б.И., Буренков Ю.А., Кардашев Б.К., D. Singh, K.C. Goretta, A.R. Arellano-Lopez. Упругость и неупругость волоконных монолитов нитрид кремния/нитрид бора. Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 11. С. 2010–2014.

Термостойкий эпоксидный клей Heat-resistant epoxy adhesive

В.С. КОЖЕВНИКОВ, С.П. ИВАНОВ

V.S. KOZHEVNIKOV, S.P. IVANOV

Акционерное общество «Институт пластических масс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

G.S. Petrov Institute of Plastics, Moscow, Russia

fizme@mail.ru

Данная работа посвящена разработке рецептуры термостойкого клея взамен импортного, применяемого на предприятиях машиностроения для крепления тензорезисторов [1]. Изучено влияние различных модификаторов на прочностные характеристики клея при разных температурах. Разработанный клей, не уступающий по прочностным характеристикам и термостойкости импортному аналогу, прошел стендовые и натурные испытания.

Произведен подбор эпоксидных смол и отвердителя для получения термостойкой клеевой композиции. Изучено влияние различных модификаторов на прочностные характеристики клеев при разных температурах.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, клеевые композиции, модификаторы, прочность при сдвиге

This work is devoted to the development of a formulation for heat-resistant glue instead of imported, used at machine-building enterprises for fixing strain gages. The influence of various modifiers on the strength characteristics of the adhesive at different temperatures has been studied. The developed adhesive, which is not inferior in strength characteristics and heat resistance to the imported analog, has passed bench and full-scale tests. The selection of epoxy resins and a hardener for obtaining a heat-resistant adhesive composition was made. The influence of various modifiers on the strength characteristics of adhesives at different temperatures has been studied.

Keywords: epoxy oligomers, adhesive compositions, modifiers, shear strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-21-23

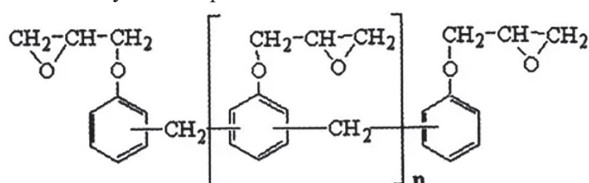
Целью настоящей работы было создание отечественного клея, аналогичного M-Bond 610 по вязкости и режимам отверждения и не уступающего ему по термостойкости.

Высокие температуры эксплуатации клея требуют применения эпоксидных олигомеров с функциональностью больше двух, которые при отверждении имеют температуру стеклования выше 250°C.

Как известно [2], температура стеклования характеризует теплостойкость системы и тесно связана со степенью отверждения (или плотностью поперечных сшивок) конечного продукта.

Широко известны эпоксидно-новолачные олигомеры. Благодаря наличию большого числа ароматических ядер в цепи, а также высокой функциональности этих олигомеров, увеличивается стабильность механических показателей сетчатых полимеров на их основе при повышенных температурах. Эти олигомеры широко используются в качестве связующих теплостойких клеев и армированных пластиков [3].

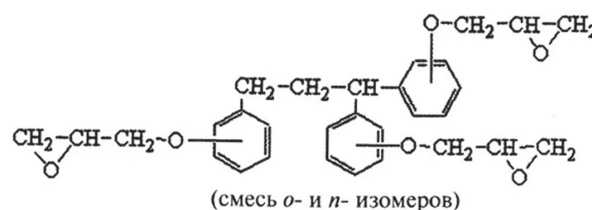
Молекула эпоксидированного фенолоформальдегидного новолака имеет следующее строение:



Структура полиэпоксидного олигомера соответствует структуре исходного новолачного олигомера, в котором водород фенольной гидроксильной группы замещен на глицидил. Степень замещения составляет, как правило, 60–90%. В зависимости от молекулярной массы и степени замещения, функциональность полиэпоксидных олигомеров по эпоксидным группам обычно составляет 2–9 групп на молекулу [4].

В настоящей работе использовали полиглицидиловый эфир новолачной фенолформальдегидной смолы с эпоксидным эквивалентом 200–206 г/экв (смола №1).

В работе также использовались эпокситрифенольные олигомеры:



с эпоксидным эквивалентом 192–196 (смола №2).

Для сравнения применяли импортную эпоксидную смолу на основе новолачного формальдегидного олигомера Epikote 154 с эпоксидным эквивалентом 176–181.

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидных смол в значительной степени определяются выбором отвердителей и условий отверждения. Ангидриды ди- и поликарбоновых кислот являются одной из основных групп отвердителей. Поэтому для начальных экспериментов в качестве отвердителя были выбраны пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) и его сочетание с пиромеллитовой кислотой (ПМК).

Качество импортных и разрабатываемых клеевых композиций оценивали по показателю «Разрушающее напряжение при сдвиге» (ГОСТ 14759) при разных температурах. Объектами склеивания являлись пластины из нержавеющей стали марки G12X18H10T и стали марки Ст3сп. Прочностные показатели клея M-Bond 610 и экспериментальных клеевых композиций, полученные при испытании склеенных пластинок из нержавеющей стали, приведены в таблице 1. Режим отверждения для всех композиций одинаков. В результате испытаний установлено, что все экспериментальные составы, отвержденные пиромеллитовым ангидридом, имеют прочность при сдвиге при температуре 23°C несколько выше, чем для клея M-Bond 610, но существенно уступают ему в прочности при 200°C.

Работа была продолжена с отечественными смолами (смола №1 и №2), а в качестве отвердителя был опробован ароматический полиамин. Такие амины из-за низкой основности обладают низкой

Таблица 1. Прочностные показатели клеев, полученные при склеивании пластинок из нержавеющей стали.

№№ п/п	Связующее	Отвердитель	Режим отверждения		Прочность при сдвиге, МПа		Сохраняемость прочности, %
			Продолжительность, час	Температура, °С	23°С	200°С	
1	M-Bond 610		2,5	150	16,4	4,5	27,5
2	Epikote 154	ПМДА	2,5	150	21,8	1,4	6,2
3	Epikote 154	ПМДА	2,5	150	21,0	1,8	8,9
4	Смола № 1	ПМДА	2,5	150	21,8	1,9	8,6
5	Смола № 1	ПМДА+ПМК	2,5	150	17,8	1,0	5,4

Таблица 2. Прочностные показатели клеев, полученные при склеивании пластинок из стали марки СтЗсп.

№№ п/п	Связующее	Отвердитель	Режим отверждения		Прочность при сдвиге, МПа		Сохраняемость прочности, %
			Продолжительность, час	Максимальная температура, °С	23°С	200°С	
1	M-Bond 610		2,5	150	10,9	5,8	53,6
2	M-Bond 610		5	230	10,1	5,7	56,5
3	H-600		4	225	10,6	5,7	53,9
4	Смола №1	Ароматический диамин	5	225	8,8	6,3	71,4
5	Смола №1		4	170	8,5	6,9	81,3
6	Смола №2		5	230	8,0	5,7	71,4
7	Смола №2		5	225	8,0	6,4	79,4

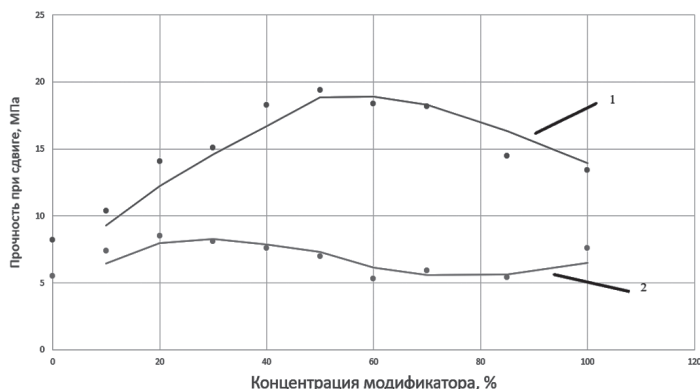
реакционной способностью и являются отвердителями «горячего» отверждения ($\geq 150^\circ\text{C}$). Обычно отверждение проводят в два этапа: при более низкой температуре для уменьшения экзотермического эффекта, а затем повышают температуру, чтобы достичь оптимальных свойств изделия [3]. В дальнейшем для получения образцов применяли пластины из стали марки СтЗсп.

Результаты, полученные при испытании клеевых систем с новым отвердителем (таблица 2), существенно отличались от предыдущих (таблица 1): прочность экспериментальных клеевых композиций при 23°C была заметно меньше, чем для импортных клеев. Но при 200°C она была несколько выше, чем для клеев M-Bond 610 и H-600. К тому же экспериментальные композиции отличались лучшей сохраняемостью прочностных характеристик при переходе от испытаний при 23°C к испытаниям при 200°C .

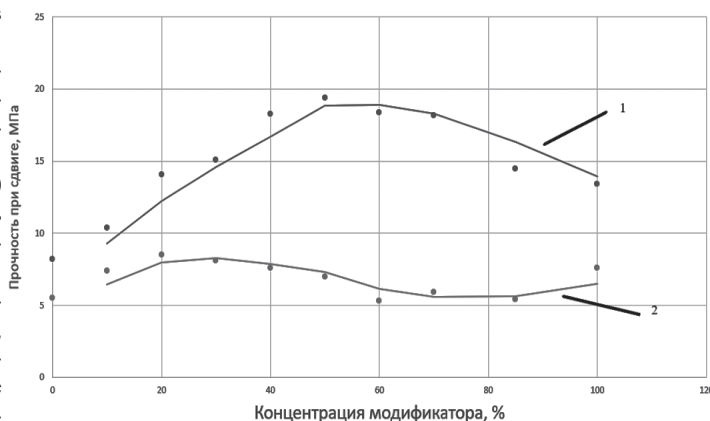
Следующим этапом работы был поиск модификаторов, позволяющих улучшить прочностные свойства отвержденных клеев, так как зачастую актуальной задачей является поиск модифицирующих компонентов, позволяющих получить изделия на основе эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными характеристиками [5].

Для повышения эксплуатационных характеристик клея в качестве модификаторов был опробован ряд соединений различной природы. В качестве наиболее перспективных были выбраны титан-кремнеорганический олигомер (массовая доля титана – 2,0%, массовая доля кремния – 19,5%) – модификатор №1 и полисульфон марки ПСС-ФФ-100 – модификатор №2.

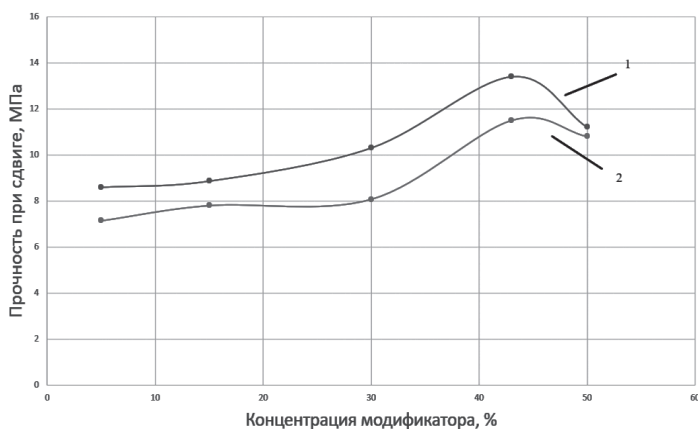
На рис. 1 показана зависимость влияния модификатора №1 на прочностные свойства клеевых композиций на основе смолы №1. Установлено, что применение модификатора №1 позволяет существенно увеличить прочность при 23°C и заметно увеличить ее при 200°C . Применение модификатора №1 на уровне 20–40% позволяет существенно увеличить прочностные характеристики (14–18 МПа при 23°C и 7,5–8,5 МПа при 200°C).

**Рис. 1. Влияние количества модификатора №1 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №1.**

Применение модификатора №1 со смолой №2 показывает аналогичную картину (рис. 2). Но в этом случае рост прочности несколько ниже (11,3–13,8 МПа при 23°C и 6,7–7,8 МПа при 200°C). В связи с этим вся дальнейшая работа проводилась со смолой №1.

**Рис. 2. Влияние количества модификатора №1 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №2.**

При использовании модификатора №2 (рис. 3) наблюдается не только возрастание прочности при обеих температурах испытания (23°C и 200°C), но и достигается высокая сохраняемость прочности – до 96%.

**Рис. 3. Влияние количества модификатора №2 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №1.**

Наиболее перспективные варианты экспериментальных клеевых композиций параллельно с импортными клеями были испытаны при температуре 250°C (таблица 3). Полученные результаты показывают, что все приведенные композиции, кроме двух, содержащих модификатор №2, имеют прочность при сдвиге при 250°C на уровне импортных клеев и могут эксплуатироваться при этой температуре.

Таблица 3. Прочность при сдвиге клеев с разными модификаторами при температуре 250°C.

Название композиции	Модификаторы, %			Режим отверждения		Прочность при сдвиге при 250°C, МПа
	№1	№2	Другие	Продолжительность, час	Максимальная температура, °C	
M-Bond 610				4	225	4,9
H-600				4	225	5,0
Композиция 1	20	–	+	4	225	4,6
Композиция 2	20	43	–	4	225	1,9
Композиция 3	–	43с	–	4	225	1,8
Композиция 4	–	–	+	4	225	5,2
Композиция 5	20	–	+	4	225	4,6
Композиция 6	40	–	+	4	225	5,1

Низкие показатели при температуре 250°C для композиций с модификатором №2 объясняются тем, что этот модификатор имеет температуру стеклования 247°C. Таким образом, клеевые композиции с этим модификатором могут применяться до температуры 230–240°C.

По результатам экспериментальных исследований была разработана рецептура термостойкого клея «Клей эпоксидный термостойкий марки ЭСФ-610-2» ТУ 2052.10-568-00209349-2019, который представляет собой двухкомпонентную систему горячего отверждения, режим отверждения: 170°C – 1 час, 250°C – 1 час. Жизнеспособность готового клея составляет 1 год, так что клей может выпускаться и в однокомпонентном варианте.

Клей ЭСФ-610-2 предназначен для установки тензорезисторов общего назначения и высокоточных тензорезисторов, работающих в диапазоне температур от минус 80°C до плюс 250°C.

Проведенные стендовые и натурные испытания образцов клея ЭСФ-610-2 показали, что он соответствует всем необходимым требованиям по теплостойкости и физико-механическим характеристикам и выдерживает реальные условия испытаний. По этим показателям новый клей превосходит импортный аналог – клей M-Bond 610 производства США.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 30 апреля 2020 года «Об установлении запрета на допуск промышленных товаров, происходящих из иностранных государств, для целей осуществления закупок для государственных и муниципальных нужд, а также промышленных товаров, происходящих из иностранных государств, работ (услуг), выполняемых (оказываемых) иностранными лицами для целей осуществления закупок для нужд обороны страны и безопасности государства».
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Еникалопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979, 248 с.
3. Чернин Е.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982, 230 с.
4. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа. 2006, 199 с.
5. Бабылев В.А. Клеи. Герметики. Технологии. 2005, №5.

Исследование возможных сроков хранения полимерного композиционного материала на основе фторопласта-40

Investigation of possible storage period of polymer composite material based on fluoroplast-40

Д.В. БАДАЕВ, Д.Д. КОШЕВАРОВ

D.V. BADAEV, D. KOSHEVAROV

ООО «НПП «Радиопласт-Д», Россия, Москва

ООО "NPP "Radioplast-D", Moscow, Russia

dmitriy_badaev@mail.ru

Изделия из фторопластов и композиционных материалов на их основе широко используются в качестве конструктивных узлов и уплотнительных деталей в ракетно-космической отрасли, что накладывает на них высокие требования по физико-механическим показателям и эксплуатационным характеристикам. Также, зачастую, требуется иметь возможность хранить заготовки деталей перед их установкой в узлы в течение длительного срока. Одним из материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: высоких температурах, повышенном радиационном излучении и агрессивных средах, является композиционный материал на основе сополимера тетрафторэтилена и этилена (фторопласта-40) с дисперсным наполнителем в виде диоксида титана. В работе представлены результаты исследования, на основании которых можно гарантировать сохранение механических свойств фторопласта-40Т в заготовках изделий в течение 30 лет хранения.

Ключевые слова: фторопласты, фторопласт-40Т, композиционные материалы на основе фторопластов, механические свойства

Products made of fluoroplastics and composite materials based on them are widely used as structural components and sealing parts in the rocket and space industry. Therefore, they must have high physical and mechanical properties and operational characteristics. There is a need for long-term storage of parts before installation in units. One of the materials that can be used in extreme conditions: high temperatures, increased radiation and aggressive environments, is a composite material based on fluoroplast-40 filled with a dispersed titanium dioxide. The article presents the results of a research which make it possible to guarantee the storage stability of the mechanical properties of fluoroplast-40T in the workpieces for 30 years.

Keywords: fluoroplastics, fluoroplast-40T, composite materials based on fluoroplastics, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-24-25

Изделия из фторопластов и композиционных материалов на их основе широко используются в качестве конструктивных узлов и уплотнительных деталей в ракетно-космической отрасли, что накладывает на них высокие требования по физико-механическим показателям и эксплуатационным характеристикам. Также, зачастую, требуется иметь возможность хранить заготовки деталей перед их установкой в узлы в течение длительного срока. Одним из материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: высоких температурах, повышенном радиационном излучении и агрессивных средах, является фторопласт-40Т (Ф-40Т) – композиционный материал на основе сополимера тетрафторэтилена и этилена (фторопласта-40) с дисперсным наполнителем в виде диоксида титана [1–3]. Согласно отраслевому стандарту ОСТ В 6-05-5022-81 с изм. 1, 2, 3 «Детали и заготовки фторопластовые и полиэтиленовые. Специальные технические условия», гарантийный срок складского хранения фторопласта-40Т составляет 22 года.

В работе проведены исследования по возможности увеличения сроков хранения пластмассо-уплотнительных деталей из фторопласта-40Т по результатам оценки свойств материалов после ускоренного старения.

Суть метода заключалась в проведении ускоренных тепловых испытаний стандартных образцов (лопатки тип-5 ГОСТ 11262-2017 и цилиндры ГОСТ 4651-2014) полимерного материала по режимам, имитирующим заданную продолжительность хранения изделия в условиях отапливаемого склада с последующим определением деформационно-прочностных показателей:

- разрушающее напряжение при растяжении, σ_p ;
- относительное удлинение при разрыве, ϵ_p ;
- напряжение при деформации сжатия 25%, σ_{25} .

Режимы ускоренных испытаний, имитирующие заданные сроки хранения и эксплуатации для исследуемого материала, определены ранее в соответствии с ГОСТ 9.707-81 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение».

Образцы фторопласта-40Т в виде пластин были получены путем предварительного смешения фторопласта-40 с порошком диоксида титана в шаровой мельнице, с дальнейшим таблетированием (пресс 160т) и последующим прессованием при температуре 290°C. Стандартные образцы в виде лопаток тип-5 и цилиндров были получены путем механической обработки пластин из фторопласта-40Т.

Для проведения ускоренного старения образцов Ф-40Т использовали климатическую камеру М-70/180-250КТХ с предельно-допускаемой погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$ и предельно допускаемым перепадом температур в рабочем объеме $\pm 2^\circ\text{C}$.

Определение разрушающего напряжения (σ_p) и относительного удлинения при растяжении (ϵ_p) испытуемых образцов проводили согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальном испытательном комплексе фирмы Zwick/Roell со скоростью раздвижения зажимов испытательной машины при растяжении лопаток 50 мм/мин и скоростью движения при сжатии цилиндров – 1 мм/мин.

Проведенные испытания образцов фторопласта-40Т показали стабильность физико-механических характеристик (таблица 1).

На рис. 1, 2, 3 приведены значения коэффициентов сохранения разрушающего напряжения (K_{σ_p}), относительного удлинения при разрыве (K_{ϵ_p}) и напряжения при деформации сжатия 25% ($K_{\sigma_{25}}$) образцов Ф-40Т после выдержки образцов в течение различного времени, соответствующего 30 годам хранения в условиях отапливаемого склада.

Таблица 1. Зависимость деформационно-прочностных свойств Ф-40Т от срока хранения.

Показатель	Имитируемый срок хранения, годы					
	2	5	10	20	25	30
Коэффициент сохранения разрушающего напряжения при растяжении, K_{σ_T}	0,98	0,93	0,99	0,95	0,98	0,97
Коэффициент сохранения относительного удлинения при разрыве, K_{ϵ_p}	0,99	1,01	0,93	1,09	1,08	1,03
Коэффициент сохранения напряжения при деформации сжатия 25%, $K_{\sigma_{25}}$	1,0	1,07	1,09	0,98	1,02	1,03

где $K = \Pi_1/\Pi_0$, где Π_0 и Π_1 – исходное и текущее значение контролируемого показателя.

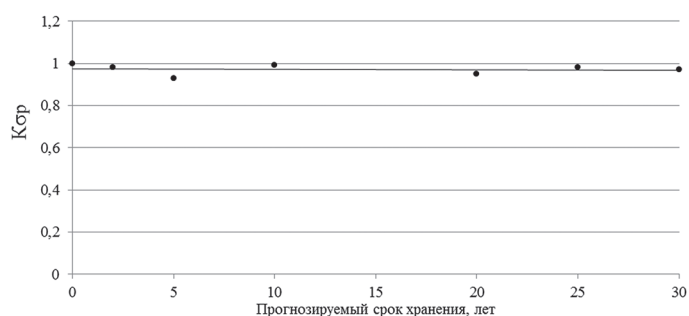


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения разрушающего напряжения образцов Ф-40Т от времени выдержки образцов.

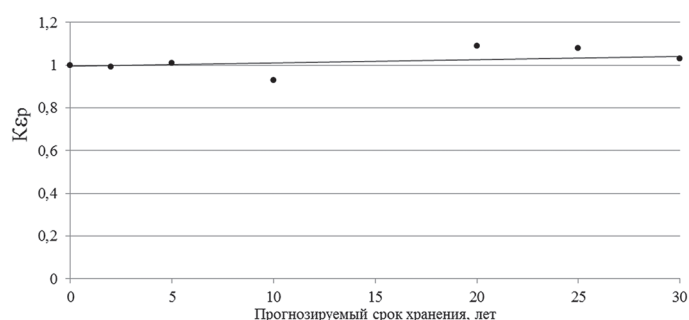


Рис. 2. Зависимость коэффициента сохранения относительного удлинения при разрыве образцов Ф-40Т от времени выдержки образцов.

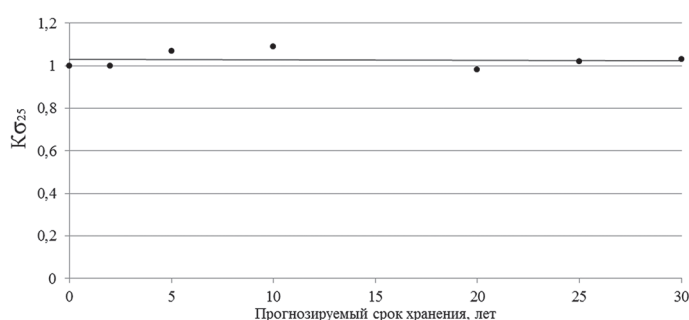


Рис. 3. Зависимость коэффициента сохранения напряжения при деформации сжатия 25% образцов Ф-40Т от времени выдержки образцов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что механические свойства образцов Ф-40Т в ходе испытаний практически не изменяются, а значит, можно гарантировать сохранение механических свойств деталей из фторопласта-40Т при хранении в отапливаемом складском помещении в течение 30 лет.

Литература

1. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Л., 1978. – 231 с.
2. Бузник, В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В.М. Бузник // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – №3. – С. 7–12.
3. Логинов, Б.А. Российские фторполимеры: история, технология, перспективы / Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М. Бузник – М., 2013. – 318 с.

Развитие шероховатости и снижение твердости поверхности абразивного износа в различных видах полиэтилена. Часть I.

Development of roughness and decrease in hardness of abrasive wear surface in various types of polyethylene. Part I.

В.Р. ГУМЕН, В.В. КОВРИГА

V.R. GUMEN, V.V. KOVRIGA

Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО, Москва Россия
POLYMERTEPLO Group, Moscow, Russia
kovriga@polyplastic.ru

Образцы восьми марок полиэтилена различных производителей: ПЭ 100 2НТ11-9 (Казаньоргсинтез); Hostalen CRP-100 повышенной стойкости к растрескиванию, ПЭ 100RC, Hostalen 4731 PG – порошок (LyondellBasell); PERT I и II типа Dowlex 2344 и Dowlex 2377 (Dow); ПЭ 100 P6006 AD (Sabic); ПЭ 100 H1000PC (SCG, Таиланд) испытаны на износ по методу ИСО 9352 с определением шероховатости и твердости следа износа. Определён ряд материалов с последовательно уменьшающейся износостойкостью. Показано, что износ происходит по слоям. Наличие слоёв не меняет положения материалов в ряду износостойкости. Показано снижение твердости материалов под поверхностью износа. Исследована зависимость шероховатости от размера зерна абразива.

Ключевые слова: полиэтилен, износ по ИСО 9352, шероховатость по ГОСТ 19300-86, твердость по ИСО 868

Samples of eight grades of polyethylene from various manufacturers: PE100 2NT11-9 (Kazanorgsintez plant); Hostalen CRP-100 with increased resistance to cracking, PE 100RC, Hostalen 4731 PG – powder (LyondellBasell); PERT I and II type Dowlex 2344 and Dowlex 2377 (Dow); PE100 P6006 AD (Sabic); PE100 H1000PC (SCG, Thailand) tested for wear according to the ISO 9352 method with the determination of the roughness and hardness of the wear mark. A range of materials with consistently decreasing wear resistance have been identified. It is shown that wear occurs in layers. The presence of layers does not change the position of materials in the range of wear resistance. A decrease in the hardness of materials under the wear surface is shown. The dependence of the roughness on the grain size of the abrasive is investigated.

Keywords: polyethylene, wear according to ISO 9352, roughness according to GOST 19300-86, hardness according to ISO 868

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-26-28

Введение

В литературе отмечен факт снижения твердости под поверхностью истирания полиэтилена. Целью настоящей работы было исследование обнаруженного факта на широком круге инженерных марок полиэтилена для установления – на каких видах полиэтилена этот эффект проявляется.

Объекты и методы исследования

Исследованы материалы, используемые в производстве полиэтиленовых труб компании ПОЛИПЛАСТИК. Изучены образцы, изготовленные из различных марок полиэтилена нескольких производителей. В таблице 1 представлен перечень исследованных материалов.

Таблица 1. Исследованные материалы.

№	Марка материала	производитель	направление использования
1	PERT тип I 2344	Dow	тепловая труба
2	PERT тип II 2377	Dow	тепловая труба
3	ПЭ100 P6006 AD	Sabic	напорная труба
4	Hostalen CRP100 resist CR Black	Lyondell Basell	напорная труба
5	ПЭ 100RC	Lyondell Basell	напорная труба
6	ПЭ100 H1000PC	SCG (Таиланд)	напорная труба
7	Hostalen 4731	LyondellBasell	тепловая труба
8	ПЭ 100, 2НТ 11-9	ОАО «Казаньоргсинтез»	напорная труба

Использовались образцы в виде диска диаметром 100 мм, толщиной от 2 до 6 мм, полученные литьём под давлением.

Определение износа по методу ИСО 9352.

Данные по износу получены в соответствии с методикой ISO 9352 [1]. Образцы испытаны на вращающейся платформе прибора типа Табер до 5000 циклов вращения. Износ определялся как среднее значение индивидуальных замеров в мм³ на метр пути трения.

В методе используются два истирающих колеса, размещённых на поверхности образца. На каждое из колёс прикладывается вертикальная нагрузка 750 г. Износ возникает вследствие вращения образца для испытаний, на котором стоят абразивные колеса; вращение платформы установлено на заданное число оборотов. Оценивается потеря объёма образца на единицу пути трения весовым методом. В методе предусмотрено определение объёма, который теряет образец в процессе трения, кроме этого, определялся показатель потери объёма на единицу длины.

Абразивные диски – металлические диски, на которые наклеен внешний слой толщиной 6 мм из вулканизированной камерной резины с твердостью 52 IRHD. Абразивная шкурка [2] обёртывается вокруг резиновой поверхности и соединяется встык или внахлёт, после чего закрепляется двусторонней клейкой лентой 10 мм. Ширина абразивной ленты составляет 10 мм. Абразивные ленты изготовлены с использованием следующих видов абразивов: 40Н, 32Н, 12Н и 4Н [3]. Определение износа проводилось пятью циклами по 1000 оборотов.

Методика измерения шероховатости.

Шероховатость поверхности измеряли в соответствии с ГОСТ 19300-86 [4].

В работе для измерения шероховатости использовался стандартный профилометр. Профилометры предназначены для измерения неровности поверхности и определяют глубину профиля –

впадины материала по 9 точкам со средним значением отклонения глубины профиля.

Замеры показателей R_z – общей шероховатости поверхности износа, а также статистическая ошибка отклонения R_q вместе с ошибкой среднего отклонения профиля поверхности R_a получены на разных образцах при заданном числе оборотов. Данные по шероховатости дорожек трения для всех типов полиэтилена получены при разных циклах истирания 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 оборотов. В работе использованы 4 вида абразива: 40Н – грубое истирание, 32Н – среднее истирание, Н12 – тонкое шлифование и Н4 – сверхтонкая обработка.

Методика определения твёрдости

Твёрдость поверхностей износа определялась у образцов с различным числом циклов истирания на стандартном дюрометре ШОР D, имеющем электронный замер в соответствии с методикой ISO 868 [5]. Замер начальной твёрдости производился по центру дискового образца.

При определении твёрдости испытуемый образец должен иметь толщину не менее 6 мм. Образец может быть либо монолитным, либо состоять из 2–3 слоёв, положенных друг на друга. Размеры образца должны позволять проводить испытание на расстоянии не менее 12 мм от любого края. Дюрометр устанавливали в вертикальном положении. Результаты замеров приняты как среднее арифметическое двух измерений

Результаты исследований и их обсуждение

При проведении экспериментальных работ оценены величины износа на приборе Табер, измерена шероховатость на дорожке износа по методу [4] и определена твёрдость по методу ИСО 868 ШОР Д [5]. Результаты определения величины износа представлены в таблице 2.

Таблица 2. Износ (мм³/м) различных марок полиэтилена по слоям истирания на абразиве 40Н.

№	Наименование материала	Слой истирания				$I_{ср}$, мм ³ /м
		1000–2000	2000–3000*	3000–4000	4000–5000	
3	ПЭ100 P6006 AD	3,13	0,90	1,74	0,69	1,61
8	ПЭ 100, 2НТ 11-9	1,91	1,19	2,40	0,69	1,55
6	ПЭ100 H1000PC	3,54	1,20	0,15	0,63	1,38
7	Hostalen 4731	3,25	1,69	0,21	0,19	1,32
1	PERT тип I 2344	0,37	1,72	0,68	1,17	0,96
5	ПЭ 100RC	3,41	1,97	1,92	0,35	1,91
4	Hostalen CRP100 resist CR Black	1,54	2,39	0,86	1,58	1,60
2	PERT тип II 2377	0,60	2,70	1,42	0,44	1,27

*в таблице образцы представлены в порядке увеличения износа в цикле 2000–3000.

Из полученных данных видно, что первый слой (1000 оборотов диска истирания) в образцах № 3, 8, 6, 7 и 5 изнашивается сильнее второго слоя, т.е. второй слой подвержен износу меньше. В то время как в образцах 1, 4 и 2 износ после 1000 оборотов меньше, чем после 2000.

Результаты измерения шероховатости на дорожке износа в зависимости от размера зерна абразива при различных циклах истирания материала и от величины износа представлены на рис. 1 и 2.

На рисунках приведены величины шероховатости, достигаемые при разных числах оборотов диска прибора. На рис. 1 видна зависимость шероховатости от размера зерна абразива при разных циклах вращения диска. На рис. 2 приведена зависимость шероховатости от износа после 5000 циклов.

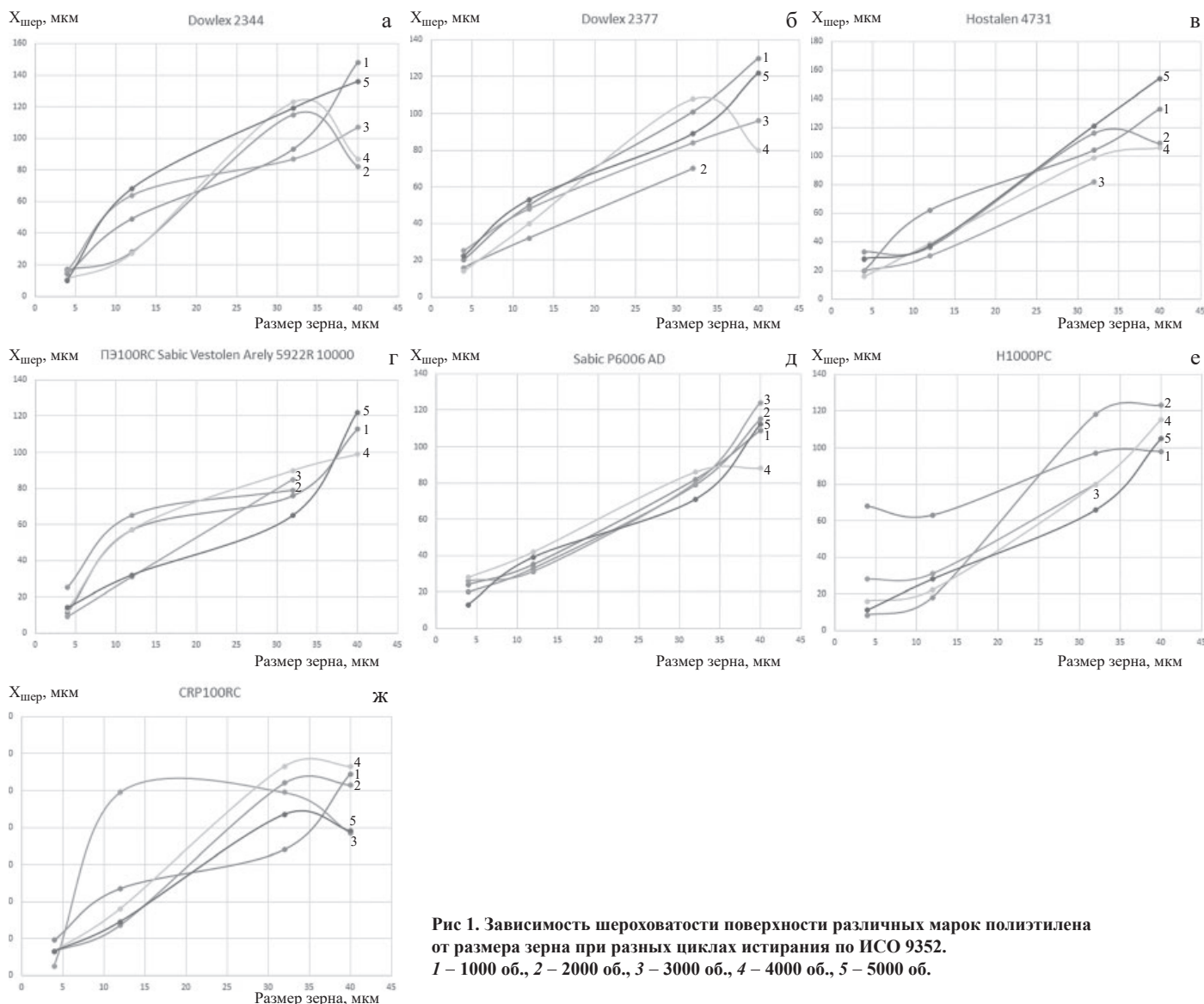
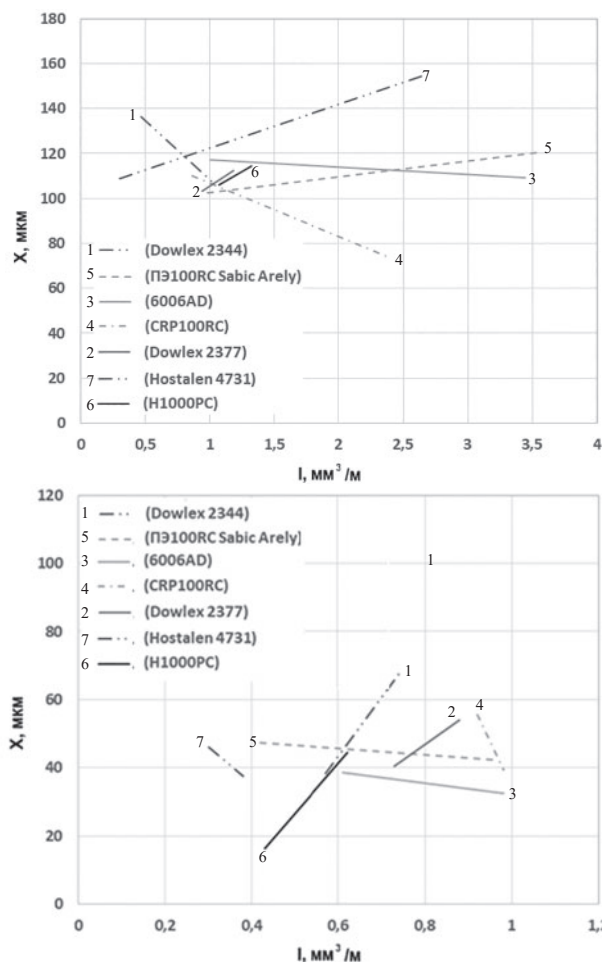
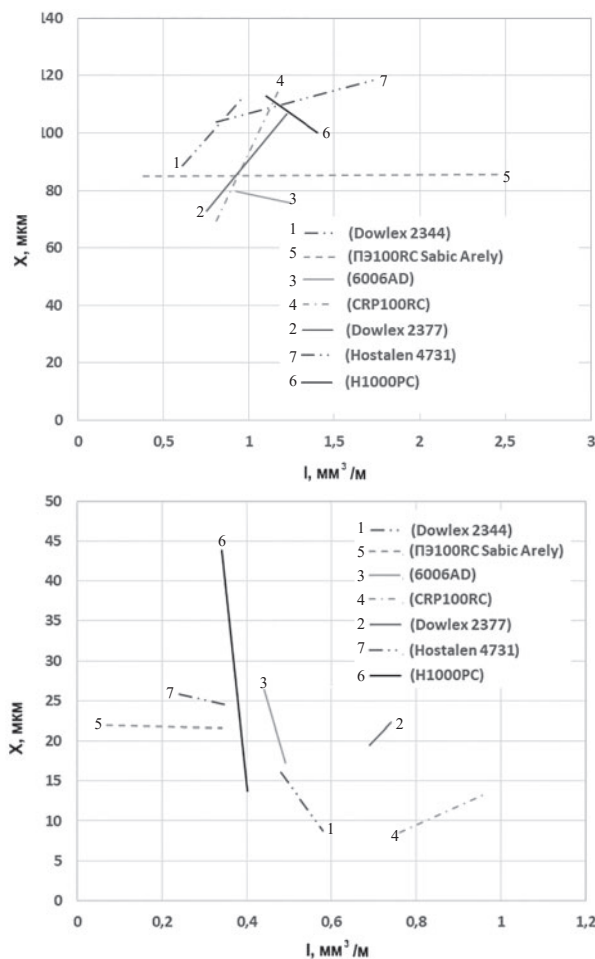


Рис 1. Зависимость шероховатости поверхности различных марок полиэтилена от размера зерна при разных циклах истирания по ИСО 9352. 1 – 1000 об., 2 – 2000 об., 3 – 3000 об., 4 – 4000 об., 5 – 5000 об.



а



б

Рис. 2. Зависимость шероховатости от износа а) абразивами 40Н, б) абразивами 32Н, в) абразивом 12Н и г) абразивом 4Н.

1 – Dowlex 2344, 2 – Dowlex 2377, 3 – 6006AD, 4 – CRP100RC, 5 – ПЭ 100RC Sabc Arely5922, 6 – H1000PC, 7 – Hostalen 4731.

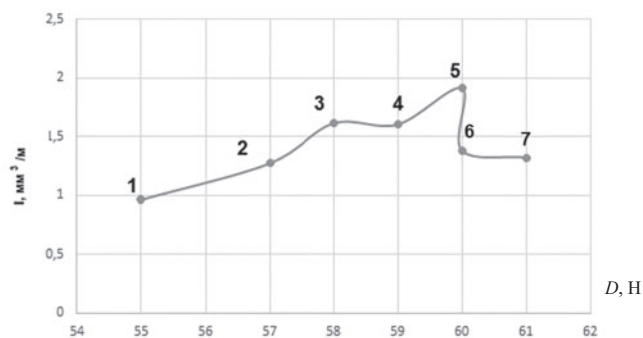


Рис. 3. Зависимость износа на абразиве 40Н от твердости материала после 5000 циклов. Цифры на рисунке соответствуют номеру марки материала в таблице 1: 1 – Dowlex 2344, 2 – Dowlex 2377, 3 – 6006AD, 4 – CRP100RC, 5 – ПЭ 100RC Sabc Arely5922, 6 – H1000PC, 7 – Hostalen 4731.

Оценка шероховатости показала, что её величина прямо связана с размером зерна абразива. При увеличении размера зерна абразива шероховатость увеличивается.

Таблица 3. Изменение величины твердости, измеренной по шкале ШОР D.

№	Материал	Среднее значение твердости образца материала	
		исходной	после истирания в 5000 об.
8.	2НТ 11-9	62	44
7.	Hostalen 4731	61	39
5	ПЭ100Sabc ARELY5922R	60	28
4	CRP100RC	59	34
6.	H1000PC	59	46
3.	6006AD	58	50
2.	Dowlex 2377	57	48
1.	Dowlex 2344	55	44

Изучение падения твердости из-за изменения эластичности материала при абразивном износе на приборе ИСО 9352 сделано путем замера твердости дорожек износа. На рис. 3 показана зависимость износа от исходной твердости материала на абразиве 40Н.

В таблице 3 приведены данные изменения твердости материала после истирания при 5000 об.

Во всех исследованных образцах твердость после абразивного воздействия уменьшается.

Выводы

1. На восьми марках полиэтилена показана возможность формирования ряда износостойкости полиэтиленов по показателю абразивного износа.
2. Подтвержден факт снижения твердости материала после механического воздействия для всех исследованных материалов.
3. Показана связь между шероховатостью поверхности, возникающей в процессе износа и размером истирающего абразива. Установлено, что с увеличением размера зерна абразива шероховатость поверхности послойного износа возрастает для всех исследованных материалов.

Литература

1. International Standard ISO 9352, Plastics — Determination of resistance to wear by abrasive wheels, 2012.
2. ГОСТ 5009-82 Шкурка шлифовальная тканевая. Технические условия
3. ГОСТ Р 52381-2005 Материалы абразивные. Зернистость зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава.
4. ГОСТ 19300-86 Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры
5. ISO 868, Plastics and ebonite – Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness), 2003.



ООО «АНИОН»

ANION LLC

ВАСИЛИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ФРОЛОВ,

генеральный директор

VASILY G. FROLOV, General manager

frolov@anion-msk.ru

В 2022 году исполняется 30 лет ООО «АНИОН». В этой небольшой статье мы постараемся изложить историю становления и развития компании в период огромных изменений в стране, перехода от привычного уклада жизни к совершенно иному – к «дикому» капитализму.

Было очень странным и во многом непонятным, когда руководство Института пластмасс в 1991 году обязывало структурные подразделения института создавать Товарищества с ограниченной ответственностью. По сути, нас начинали приучать к свободному плаванию в хаосе происходящих перемен, как в стране, так и в институте.

Так было создано Товарищество с ограниченной ответственностью «АНИОН» 14 сентября 1992 года. Три сотрудника лаборатории полиамидов – Хох Сергей Леонидович, Демина Маргарита Ивановна и Фролов Василий Григорьевич, которые работали в научном направлении «Анионная полимеризация лактамов», организовали ТОО.

Создание ТОО в рамках существующей структуры «Институт пластмасс» в какой-то период должно было привести к конфликту интересов Акционерного общества «Институт пластмасс» и Обществ с ограниченной ответственностью. Люди должны были сделать для себя выбор: либо они остаются работать в Институте, либо начинают работать самостоятельно в рамках созданных Обществ. Эти процессы были очень болезненными.

Руководители обществ должны были взять на себя ответственность за людей, которые перешли на работу в частную компанию без всякой поддержки со стороны государства.

И мы учились:

- зарабатывать деньги, продавая товары, которые производили сами, или перепродавая чужую продукцию;
- вкладывать деньги в производство, рискуя потерять все;
- овладевать азами бухгалтерского учета;
- защищать компанию;
- и, главное, развиваться.

Первой продукцией, которую самостоятельно стал выпускать АНИОН под своим именем, были полиамидные разделочные доски для пищевой промышленности. Впервые мы наклеили на доску липкую этикетку со своим названием и телефоном.

В 1993 году АНИОН приобрел, в общем-то, ненужную для завода «Заря» в Дзержинске установку по ротационному формованию изделий из полиамида. В своё время эта установка как экспериментальная позволила выполнить НИР и ОКР для авиационной промышленности по разработке для самолётов подвесных топливных баков из полиамида. Поставленная задача была выполнена, однако в связи с прекращением военных действий в Афганистане развёртывание промышленного производства баков было закрыто. На этой установке мы получили емкости из полиамида для опрыскивателей, которые заказал Львовский завод сельскохозяйственного машиностроения. Так началась история развития ротационного формования уже в России.

Мы знали, что данная установка ротационного формования позволяла получать изделия и из полиэтилена. В 1994 году мы познакомились с компанией Neste, Финляндия, которая производила марки полиэтилена для ротационного формования.

Благодаря компании Neste и её представителю в России господину Юкко Раунио ООО «АНИОН» смогло войти в мировое сообщество компаний по ротационному формованию. Компания была принята в Международную Ассоциацию Ротационного формования (ARM) в 1996 году. Это позволило нам получить знания по технологии переработки полиэтилена, наладить связи с поставщиками сырья, форм, смазок, комплектующих деталей для ротационного формования; расширить наш кругозор по областям применения изделий из полиэтилена.

Расширение возможностей метода ротационного формования позволило АНИОНу активно выходить на российский рынок с изделиями из полиэтилена. Расширение ассортимента требовало активного участия конструкторов в разработке изделий, форм для его получения и технологического сопровождения процесса формования. Приход в 1996 году из авиастроительной компании Яшина Сергея Юрьевича и Королева Геннадия Александровича позволил быстро развить данное направление.

Рост объёмов производства требовал и изменения подходов к бухгалтерскому учету, изменения работы отдела продаж с использованием автоматизированных программ, да и в целом требовались перемены по компьютеризации компании. Вложение средств в модернизацию производственного и бухгалтерского учёта, работа со специалистами Долгопрудненского исследовательского центра (ДИЦ) и закупка соответствующих программ изменили облик компании, увеличили ее потенциал.

Активная работа компании позволила накопить средства на покупку современной ротационной машины у итальянской компании POLIVINIL S.r.l..

Несмотря на кризис в 1998 году, мы сумели поставить оборудование, смонтировать и запустить в эксплуатацию. Следует поблагодарить и Московское представительство компании DOW (США), которая поставляла нам полиэтилен, за предоставление почти 12-месячной отсрочки по оплате товара. Мы вышли из кризиса в 1999 году уверенными, что можем справиться с трудностями и в дальнейшем.

Размещение производства ротационного формования на арендованных площадях завода «Заря» с использованием сотрудников завода для выпуска товарной продукции на договорной основе рано или поздно должно было войти в противоречие с планами руководства завода «Заря». В связи с этим 8 октября 2002 года был образован Дзержинский филиал АНИОН с полноценным штатным расписанием. Мы также понимали, что положение с размещением оборудования на арендованных площадях не является устойчивым.

В 2001 году мы начали поиск новой площадки для размещения нового производства, поскольку возможности двух машин по ротационному формованию Дзержинского филиала в ближайшие два-три года были бы исчерпаны. В 2002 году мы купили в Клину площадку с недостроенными зданиями, вид которых не вызывал энтузиазма. Но это уже была собственность, в которой можно без опасения размещать оборудование.

Так, 22 января 2003 года был образован Клинский филиал.

Для размещения производства переработки пластмасс требовалось разрешение Губернатора Московской области и Постановление Администрации города Клин. Надо признать, что мы получили

самое доброжелательное отношение со стороны Губернатора МО Громова Б.В. и Клинской администрации, и я надеюсь, что мы оправдали их ожидания. Мы защитили проект размещения производства, купили три машины ротационного формования и уже в 2004 году получили первую продукцию. Кто создавал производства, знает, как трудно получить лимиты на газ, электроэнергию, воду. Как сложно создать необходимую инфраструктуру для функционирования производства. Сегодня Клинский филиал располагает четырьмя ротационными линиями, которые позволяют получать изделия объемом от 0,5 до 15 000 литров.



Наличие свободных производственных площадей у Клинского филиала позволяло привносить новые технологии, создавать новые производства, которые не были бы связаны с ротационным формованием. Так, в 2006 году появилось современное производство литого полиамида с участием английской компании NYLACAST Ltd. Производство и ассортимент продукции отвечали всем требованиям европейского уровня. Это позволило нам успешно войти на занятый другими компаниями рынок данного полимера.

Производство полуфабрикатов из инженерных пластиков получает свое дальнейшее развитие в Клинском филиале. В 2010 году совместно с английской компанией мы запустили первую экструзионную линию по производству стержней из полимеров диаметром от 20 до 50 мм. Сегодня мы располагаем одиннадцатью экструзионными линиями, восемь из которых могут производить стержни диаметром от 6 до 200 мм, и тремя линиями по производству плит шириной от 600 до 1200 мм и толщиной от 8 до 100 мм. На данных линиях мы перерабатываем полиолефины, инженерные и высокотемпературные пластики.

Наличие двух разных производств позволяет Клинскому филиалу снижать возможные сезонные колебания по продаже продукции, полученной ротационным формованием.

Сегодня Клинский филиал представляет собой современное предприятие с развитой инфраструктурой, высокотехнологичным оборудованием, грамотным персоналом.

После значительных капитальных вложений в Клинский филиал с 2007 года мы приступили к модернизации Дзержинского филиала. Одновременно проводили модернизацию инфраструктуры: подвели газ, в несколько раз увеличили электрическую мощность, решили вопрос по водоснабжению и водоотведению.

После этого приступили к ремонту зданий, чтобы создать комфортные условия для работы как административного персонала, так и рабочих.

В отремонтированных помещениях разместили две самые современные машины ротационного формования, позволяющие получать емкости объемом до 10000 литров. В технологический цикл ротационного формования внедрена линия заполнения емкостей пенополиуретаном для производства двустенчатых термоизолированных контейнеров, которые широко используются при добыче и переработке рыбы.

Мы также не забывали развивать и новые направления работы Дзержинского филиала. Так, в 2010 году создан цех по механической обработке полимерных полуфабрикатов: закуплено новое современное оборудование, программное обеспечение, оснастка, приняты на работу специалисты. Это дает уверенность в развитии данного направления. Сегодня филиал располагает современным станочным парком, позволяющим не только изготавливать детали из полимерных полуфабрикатов, но и изготавливать/ремонттировать металлические формы для ротационного формования.

В связи с ужесточением требований по утилизации образующихся отходов мы начали решать проблему возвращения полимерных отходов в основное производство (рецикл). Наибольшие проблемы возникли при переработке твердых отходов литого полиамида (капролон). По сути это вторичное сырье в виде бракованных полуфабрикатов (пористость), обрезки от торцевания заготовок. Высокая молекулярная масса полимера позволяла на современном оборудовании удалить из его расплава как загрязнения, так и низкомолекулярные соединения. Последующая переработка гранул на экструзионных линиях в полуфабрикаты показала, что качество полученных изделий соответствует качеству литого полиамида. Аналогичным образом в рецикл возвращаются и другие термопластичные материалы, включая термостойкие. По сути, производство полимерных полуфабрикатов становится безотходным.

Сегодня Дзержинский филиал также представляет собой современное промышленное предприятие с развитой инфраструктурой, высокотехнологичным оборудованием, квалифицированным персоналом.

Немного про наш Московский центральный офис, в который мы въехали в декабре 2009 года. Мне кажется, что сотрудникам удобно и комфортно работать в новом современном здании, с хорошей связью с филиалами.

Сегодня АНИОН является поставщиком продукции более 5000 российских предприятий, а также ведущих зарубежных компаний, которые имеют свои сборочные производства в России, такие как John Deere (США), Amazon (Германия), BERTHOUD (Франция), Grundfos (Дания). Как правило, такие компании проводят аудит будущих поставщиков продукции, и мы довольны тем, что наша компания отвечает всем современным требованиям.

Подводя итоги тридцатилетнего развития компании, можно сказать следующее:

- безусловно, слом системы, в которой мы привыкли жить и работать, был болезненным и трудным во всех отношениях;
- решение руководства института по способствованию созданию ТОО было правильным, если оно понимало, что сохранить институт в прежнем виде не удастся и нужно заблаговременно приучить коллективы к самостоятельному «плаванью» в бурном море кардинальных перемен. Отрадно, что и Институт пластмасс сумел сохранить не только своё имя, но и научный потенциал, и может выполнять качественные работы по исследованию полимеров, в том числе тех, которые мы сами создаём;
- при выборе направления развития мы исходили из того, что нужно заниматься тем, что ты умеешь делать, использовать накопленный опыт и знания.



Сегодня ООО «АНИОН» является современным предприятием численностью около 240 человек, располагающим двумя производственными филиалами и центральным Московским офисом со складскими помещениями. Высококласные специалисты обеспечивают устойчивое развитие основных направлений компании.

Мы приветствуем бурное развитие технологии ротационного формования в России. Сегодня много небольших и средних компаний (около 100), которые освоили данную технологию и выпускают нужную продукцию. Именно широкие возможности процесса рождают идеи применения этого метода: от детских игрушек и игровых комплексов до хранилищ химически опасных веществ.

В заключение я хотел бы поблагодарить всех сотрудников ООО «АНИОН» за их вклад в развитие компании, а самой компании пожелать дальнейшего развития с использованием новых идей.

**НИИ Пластмасс – родина конструкционных термопластов России
и специалистов отрасли переработки пластмасс**
**Research Institute of Plastics – the birthplace of structural thermoplastics in Russia
and specialists in the plastics processing industry**

МИХАИЛ ЛЬВОВИЧ КАЦЕВМАН,
*директор по науке и развитию НПП «ПОЛИПЛАСТИК»,
президент некоммерческой организации «Союз переработчиков пластмасс»*

MIKHAIL L. KATSEVMAN,
*Director for Science and Development R&P "POLYPLASTIC",
President of the non-profit organization "Union of Plastics Processors"*

katsevman@polyplastic.ru

Сегодня модно пнуть или уничижительно поговорить о советском периоде развития химической отечественной отраслевой науки, поговорить о застое или тупике лихих 90-х, что и подтолкнуло меня написать эту статью о НИИ пластмасс имени Г.С. Петрова – отраслевом институте в системе министерства Химической промышленности СССР, отвечающем за развитие инженерных конструкционных полимерных материалов.

НИИПМ во времена СССР был по современным масштабам большим научно-техническим комплексом – почти 2000 научных сотрудников и инженеров. В состав этого комплекса входил Опытный Московский завод пластмасс, на котором отрабатывались все инновационные решения. НИИПМ существует и сейчас, но, конечно, его мощь и влияние на отечественные разработки находятся в совершенно другом измерении. Один лишь штрих к портрету достижений: в СССР все заводы производств инженерных пластиков – ПА6/66/12, ПК, ПБТ и ПОМ – были построены по отечественным know-how разработкам института, в то время как последние 30 лет все заводы строятся под ключ по иностранным лицензиям. А реальное производство инженерных термопластов сейчас существует только по ПА6, все остальное закупается по импорту

А теперь о личном – чем был для меня НИИпластмасс и что он мне дал, как сделал из меня специалиста, что я потом перенес в капиталистическую систему хозяйствования и развитие переработки пластмасс. Прежде всего, он дал огромный багаж знаний и методический подход к решению проблем в области технологии полимерных материалов. Когда началась перестройка и я стал часто контактировать с представителями крупнейших научных центров Европы и Америки (DuPont, BASF, Bayer и др.) – был сильно и приятно удивлен, что мой багаж знаний и подходов ничуть не ниже импортного, а зачастую и выше. Последующая работа на Кусковском химическом заводе, во ВНИИ «Композит» позволила мне стать не столько научным сотрудником, сколько специалистом внедрения инноваций в промышленность, будь то создание композиционных материалов или освоение промышленного производства литьевых и экструзивных изделий в отраслях. Нельзя не вспомнить систему наставничества и учителей НИИ Пластмасс, всем, чего я достиг, я обязан прежде всего своему учителю Э.Л. Калининцеву.

Система «от лаборатории до производства» была взята мной с той модели, которая была отработана в НИИпластмасс, когда мы не просто поставляли продукцию, но и по техническим заданиям отраслей разрабатывали новые материалы, и не просто поставляли эти материалы заводам, а предлагали полную техническую и информационную поддержку предприятиям при внедрении.

В 1978 году я защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата наук. С 1983 по 1986 работал начальником лаборатории в НПО «Норпласт», где занимался созданием композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. С 1987 года продолжил эту работу в НПО «Пластмассы», сначала в качестве начальника отдела, а затем и директора Менеджерского Центра.

В Советском Союзе к 1991 г. объем производства композиционных термопластичных материалов не превышал и 15 тыс. тонн. В

основном это было производство стеклонаполненных полиамидов в Северодонецке – 6 тыс. тонн; производство наполненного полипропилена, полиамида и ПБТ на Кусковском химическом заводе – 4 тыс. тонн; а все остальные предприятия – Томский химкомбинат, Дзержинский завод «Заря», Завод «Карболит» и др. – производили вместе взятые не более 6 тыс. тонн. При этом мировое производство таких материалов в это время уже давно перешагнуло за 1 млн тонн. Страна в это время «гордилась» выпуском чугуна и стали, не сильно думая о производительности труда в отраслях машиностроения. Основная потребность в термопластичных компаундах удовлетворялась за счет импорта.

Важный момент моей карьеры (примерно 1991–92 гг.) – нужно было понять, что наступил момент, когда в жизни надо все менять! Надо уходить из науки, которая перестала на тот момент быть двигателем промышленности, и заняться маркетингом и бизнесом, поскольку в этой сфере я буду более востребован и получу большее удовлетворение от сделанного. Было это совсем не просто – сказать себе: все, этот счастливый период в жизни закончился. И надо переходить к другому этапу, полному тревог и неожиданностей.

В 1992 г. создали с коллегами ТОО, а затем и ЗАО «Технопол». Я руководил разработкой и внедрением широкого марочного ассортимента таких известных сегодня композиционных материалов, как Технамид, Технотер, Технасет и Технолой. Главное было собрать команду единомышленников, сделать так, чтобы они тебе поверили, даже когда нечем платить им зарплату. Говорят, что руководитель должен уметь обещать, именно это, видимо, я и продемонстрировал, когда, имея в активе столы и стулья, получил для Технополя 1 млн долларов товарного кредита от фирмы DuPont. В 2001 г. ЗАО «Технопол» объединилось с крупнейшим производителем композиционных материалов ЗАО НПП «Полипластик».

Меня научили в НИИпластмасс постоянно совершенствовать работу команды, совершенствовать себя, создавать материалы, соответствующие требованиям потребителя, преодолевая вызовы времени. «Завтра все должно быть лучше, чем сегодня». Пафосно по форме, но отражает суть: двигаться вперед самому и компании вместе со временем.

В таких условиях началась моя работа в НПП «ПОЛИПЛАСТИК» в 2001 г., и нерешенных задач перед ним, да и перед всей российской отраслью компаундирования, стояло очень много. Прежде всего, необходимо было быстро сократить дефицит отечественного производства полимерных композитов. Началась активная работа по внедрению композиционных материалов под торговыми марками Армамид и Армлэн на ГАЗе, ВАЗе, заводах-производителях автомобильных комплектующих и других крупных предприятиях машиностроения. Разработали и внедрили первые уникальные марки материалов, создали НТИ, работали в содружестве с такими крупными российскими учеными, как В.М. Точин, И.Л. Айзинсон, Е.В. Калугина.

Последующие 10 лет у компании и у меня ушли на занятие лидерских позиций на рынке, создание устойчивой сырьевой базы за счет партнерских отношений с производителями полимеров в РФ

и добавок в Европе и Азии, расширение производства на базе новейшего компаундирующего оборудования – Berstorff и Coperion, Buss, расширение НТЦ и отдела маркетинга. Сегодня НПП «ПОЛИПЛАСТИК» создает уникальные даже для мирового опыта решения, которыми заслуженно гордится. Заботится компания и об экологии жизненного пространства. Сегодня весь мир работает над созданием таких пластиков, которые превратятся в воду и углекислый газ в течение одного–двух лет после их утилизации или выбрасывания. НПП «ПОЛИПЛАСТИК» также вносит свой вклад в общее дело, работая над серией материалов АРМЛЕН ТПК. Этот компаунд будет полностью соответствовать по основным показателям ISO 17088 и 18606 и оставлять минимальный углеродный след при разложении.

Как руководитель в НПП «ПОЛИПЛАСТИК», я сосредотачивал свое внимание на создании и постоянном расширении рынка композиционных термопластичных материалов. Пожалуй, в России трудно найти более или менее крупное предприятие по переработке пластмасс, которое бы я не посетил за последние 15 лет. Стал автором многих статей и обзоров по переработке пластмасс и рынку полимерных материалов РФ, с 2012 г. председатель совета Союза переработчиков пластмасс России, член секции «Полимерные материалы» Минпромторга, вице-президент РСХ.

Что является самым сложным в нашем бизнесе? Соответствовать непрерывно изменяющемуся миру, идеи (или материалы), даже самые оригинальные, становятся тривиальными уже через несколько лет, и надо уметь «генерить» их постоянно. Для меня памятный и большой успех – это тот факт, что с нуля за три года компания НПП «ПОЛИПЛАСТИК» практически полностью захватила рынок промышленности материалов для бытовой техники. Захватить было сложно, а удержаться на «Олимпе», когда все готовы повторить твои достижения, еще сложнее.

Работаем мы в команде единомышленников постоянно, к сожалению, слово «инновация» затерли до отвращения современные масс-медиа. Просто в бизнесе без новизны можно успешно прожить не более 1–3 лет. Конечно, бывают и разочарования. Понятно, что далеко не все, даже самые успешные, идеи и проекты у нас внедряются. Но для меня без провалов не бывает и побед или они случайные.

Только команда единомышленников может привести компанию к настоящему долговременному успеху. Не существует даже теоретически одного человека, в равной степени одаренного во всех областях науки, техники и управления. В успешном театре всегда есть талантливый директор, гениальный главный режиссёр и толковый администратор. Если все они работают слаженно – пьесы идут с аншлагом, секрет успеха в том, чтобы режиссёр не начал распространять билеты, а директор – ставить спектакли.

Промышленность РФ в ближайшее десятилетие будет развиваться с темпом в 3–4%, а переработка полимеров – даже 4–6%. НПП «ПОЛИПЛАСТИК» планирует сохранить свою лидерскую позицию, к 2030 году будем производить не менее 120–130 тыс. тонн компаундов в широком ассортименте. Станем не только локальным поставщиком номер один, но не менее 12–13 тыс. тонн будем поставлять в дальнее зарубежье. Будем осваивать новые марки стеклонаполненных и минерально-наполненных материалов и ТЭПов для базовых отраслей промышленности, тепло- и электропроводящих полимеров. В то же время в нашем ассортименте появятся уникальные даже для мирового рынка материалы с улучшенными электрофизическими свойствами, теплопроводные и биоккомпостируемые. Особую роль в выпуске займут материалы с длинным волокном, моноволокнистые и препреги для компрессионного прессования сверхпрочных материалов для транспорта будущего. Для осуществления этих планов развития потребуются новое уникальное оборудование, почти полностью автоматизированное, управляемое с учетом всех достижений нового времени и IT-технологий, в том числе и 4.0. Появится и еще одна площадка на территории РФ или Европы для сокращения времени и затрат логистических операций и работы с клиентами по системе just in time.

А главное, источником всех этих достижений будущего будет современная система менеджмента, отвечающая всем международным требованиям, научно-техническая база инновационного развития и коллектив молодых энергичных инженеров, ученых и менеджеров, мотивированных на лидерство и успешное развитие страны, отрасли и компании.

Можно осмыслить и то, что мы потеряли со времени НИИ Пластмасс. Потеряли дух соревновательного творчества, присутствовавший во всех лабораториях института; коллоквиумы ежеквартальные в отделах, где все не стеснялось говорить не только о победах, но и неудачах; систему подготовки и роста, в том числе карьерного, кадров. Даже «карповская система» начисления зарплаты при всех ее недостатках с высоты времени кажется не такой плохой как мотиватор повышения своей квалификации.

Но нельзя все прошедшее воспроизводить, надо взять опыт прошлого, видоизменить его и идти в будущее.



ООО «СУПЕРПЛАСТ» – 30 лет деятельности

LLC "SUPERPLAST" – 30 years of activity

ПАВЕЛ АНАТОЛЬЕВИЧ АСТАХОВ, директор

PAVEL A. ASTAKHOV, director

splast@list.ru

ООО «СУПЕРПЛАСТ» было создано 25 марта 1992 года. В то время учредители организации (Астахов П.А., Бондаревский Г.С., Киселев А.П. и Наркон А.Л.) работали в отделе «Технологии производства и применения полигетероариленов, элементоорганических полимеров и материалов на их основе» (отдел №1 НИИПМ). В это время в данном отделе активно развивались работы по созданию полиимидных, кремнийорганических, жидкокристаллических и модифицированных эпоксидных полимеров и материалов на их основе. Сотрудники отдела участвовали в освоении полиимидного комплекса на Новочеркасском заводе синтетических продуктов, в выпуске кремнийорганических и эпоксисилоэлементаорганических смол, пресс-материалов, стеклотекстолитов и клеев на Жилевском заводе пластмасс и Опытном Московском заводе пластмасс, производили научно-исследовательские работы по суперконструкционным термостойким материалам (полиэфиримидам, жидкокристаллическим полимерам). Перспектива этих направлений деятельности и породила название нашего общества ООО «СУПЕРПЛАСТ».

Были проведены и закончены с положительным результатом принципиально новые исследования в области создания стеклопластиков, стойких к низко- и высокотемпературным ударам, термостойких эпоксикарбонамидных углепластиков для ракетно-космической системы «Энергия–Буран», разработана полимерная композиция «Термолайт» на основе модифицированного жидкокристаллическим полимером полиэфирсульфона для изготовления литьем под давлением фар по техническому заданию АвтоВАЗа с положительными испытаниями в Италии.

Однако с 1993 года эти работы практически перестали финансироваться, началась приватизация института, и с 1994 года значительная часть сотрудников отдела на постоянной основе стали сотрудниками ООО «СУПЕРПЛАСТ». В это время нами активно развивались совместные работы с ОМЗП, особенно в области эпоксидных смол и связующих для наливных полов, с ГОСНИИХЛОПРОектом – по химстойким покрытиям и композитам, получившим название «Ремохлор», с ВИАМ – по кремнийорганическим смолам и связующим (т.к. Запорожский «Кремнийполимер» прекратил их выпуск), с Владимирским химическим заводом (ВХЗ) – по поставке кремнийорганических смол и эпоксикремнийорганических смол и связующих для крупногабаритных стеклопластиковых изделий.

С 1994 по 1996 годы ведущие сотрудники ООО «СУПЕРПЛАСТ» перешли на работу в ОМЗП, где стали руководителями завода, производственных цехов, технической службы. Именно в эти годы удалось как заново организовать выпуск более 70 видов продукции, в том числе вернуть ранее переданное в Редкинский опытный завод производство смол (СЭДМ-6, Т-10, Т-111), так и организовать выпуск новой продукции (отвердителей Л-20, Л-20С, смол ЭП-СМ и других).

В июне 1996 года руководители института, представляющие печально известную организацию МЕНАТЕП, решили ликвидировать ОМЗП и сдать в аренду ООО «СУПЕРПЛАСТ» два основных цеха (химический и переработки пластмасс). До прихода нового руководства (в декабре 1999 года) цеха выпускали продукцию и,

главное – был сохранен рабочий коллектив. С 1 января 2000 года цеха были переданы в состав института, главным владельцем которого стал г. Москва. Однако в середине 2001 года Генеральный директор НИИПМ П.С.Иванов волевым решением прекратил сотрудничество с ООО «СУПЕРПЛАСТ». НИИПМ вышел из состава учредителей и в дальнейшем, посчитав ООО «СУПЕРПЛАСТ» конкурентом, прекратил все совместные работы и даже отказал в аренде помещений. Новыми участниками общества стали сотрудники ООО «СУПЕРПЛАСТ» Миронов Н.А. и Козлов Е.С. К этому моменту ООО «СУПЕРПЛАСТ» приобрел в собственность в бывшем «Клинском Химволокне», находящемся в состоянии банкротства, производственные помещения и 01.11.2002 года создал Клинский филиал ООО «СУПЕРПЛАСТ». Его возглавил опытный производственник Ярыгин Н.Ф.

В течение 19 лет планомерно восстановлено и вновь создано химическое производство и цех переработки пластмасс. Отремонтированы производственные цеха, заново создана система электро- и теплоснабжения. В цехе смол, отвердителей и красок имеется разнообразное реакторное оборудование объемом от 20 до 1600 литров, система водоподготовки, вакуумное оборудование для загрузки сырья, реконструированы термопечи для разогрева базовых эпоксидных смол, созданы условия для получения среднетоннажных эпоксидных смол и малотоннажной химии для выпуска кремнийорганических полиимидных смол и связующих, дисольверы и смесители для получения строительной химии (пигментных паст, загустителей, шпатлевок, ремонтных составов).

В цехе переработки пластмасс имеется экструзионное оборудование, высокотемпературные прессы, производственные линии для выпуска антивибрационных листовых материалов, кремнийорганических и полиимидных материалов и пресс-изделий.

Сегодня наша миссия – это выпуск малотоннажной высокотехнологичной полимерной продукции (связующие, клеи, покрытия, лаки, прессматериалы и изделия) для отечественной промышленности.

«Суперпластики» – это полимерные материалы, работающие в экстремальных условиях от -269°C до +400°C, кратковременно до 1000°C. К ним относятся модифицированные эпоксидные, кремнийорганические и полиимидные полимеры.

Наша продукция:

- связующие для полимерных композиционных материалов (стекло-, угле-, органопластиков) конструкционного и конструкционно-диэлектрического назначения;
- клеи для склеивания металлов, сплавов, композитов, применяемых в машиностроении, авиации, космонавтике и в области сверхпроводящих магнитных систем;
- теплоизоляционные радиопрозрачные материалы для защиты навигационного оборудования в летательных аппаратах в условиях одностороннего нагрева;
- электро- и теплоизолирующие пресс-изделия для защиты тормозных резисторов в гигантских самосвалах «БелАЗ»;
- антивибрационные листовые и мастичные материалы, снижающие вибрацию и шум в кабинах самолетов, специальных машин и кораблей;

- химстойкие материалы «Ремохлор» для защиты химических объектов и оборудования;
- радиопоглощающие материалы для защиты от электромагнитных излучений;
- износостойкие и высокотемпературные пресс-изделия для деталей турбодетандеров современных самолетов и металлополимерных труб;
- материалы строительной химии для внешнего армирования, строительства и ремонта зданий и сооружений из бетона;
- современные прозрачные материалы для творчества, дизайнерских изделий, мебели, столешниц, ювелирных изделий.

Что из наследия НИИПМ удалось сохранить и что не удалось сохранить.

Удалось:

Организовать мелкосерийный выпуск всего спектра эпоксикремнийорганических смол (СЭДМ-1, СЭДМ-2, СЭДМ-3, СЭДМ-3Р, СЭДМ-6, СЭДМ-8, Т-10, Т-111 и ТФЭ-9Т) и дополнить их выпуск танкремнийорганической смолой ТМФТ.

Организовать комплектную поставку термостойких клеев К-300-61, К-400, ВТ-10 «Криосил», ВТ-25-200, ВТ-200, КТ-1, КТ-2, КТ-25 и вновь разработанных клеев К-97-П, ЭК-17, клея-компаунда металлонаполненного горячего отверждения.

Организовать производство среднетоннажных модифицированных (для снижения вязкости и улучшения эластичности смол) К-115, К-153, КДА, КДА-2 и вновь разработанных ЭП-СМ, ЭП-СМ-ПРО, КДА-М, ДЭГ-1СМ.

Организовать производство полиимидных пресспорошков и пресс-изделий на их основе (ПИ-ПР-20, ПИ-ПР-40, ПАМ 15-69 и др.)

Усовершенствовать технологию получения антивибрационного листового материала ВМЛ-25 и эпоксидных антивибрационных мастик Антивибрит 5М и 7М с выпуском отвердителя 40 АФВ.

Развить направление эпоксидных связующих для пултрузии, инфузии, ручной формовки и намотки (ЭПС-П-201, ЭПС-П-316, ЭПС-П-321, ЭПС-И-102, ЭПС-И-108, ЭПС-Р-205, ЭПС-Р-206 и др.)

Создать производственный участок для синтеза аминных отвердителей (отвердители 921, Л-20, Л-20М, 620, УП-0632, Суперлинк-Л, Суперлинк-Т-1) и выпуска смесевых отвердителей.

Создать новые эпоксидные составы для бесцветных, прозрачных, бездефектных, светостойких покрытий марок ЭП-СМ-ПРО, ЭП-СМ-ПРО 14/40, ЭП-СМ-УФ для изготовления декоративных изделий (столов-слэбов, полов с трехмерным изображением, бижутерии). Разработаны эпоксидные связующие для тонких покрытий Эпоксилайт-Л, для теплостойких – Эпокси-Т, для столов-слэбов – Эпилайт S.

Создана оригинальная технология и установка синтеза метилфенилсилоксановой смолы К-9, состоящая из реакторов синтеза и выпарки олигомера, а также участка водоподготовки, включающего ее обезжелезование ионообменными смолами и очистку обратным осмосом. На базе этой смолы и кремнеземной нити с 2017 года освоено производство прессматериала ПКО-2-2-СГ на оборудовании, изготовленном собственными силами. Прессматериал используется на предприятии «БелАЗ». Из него методом горячего прессования получают электро-и теплоизолирующие панели для защиты тормозных резисторов в гигантских карьерных самосвалах. Также потребителями смолы К-9 марки А являются предприятия ВПК, где изготавливаются изделия с термостойкостью до 300°C и кратковременно до 800–1000°C.

По лицензии ВИАМ выпускаются высокотехнологичные связующие: кремнийорганическое К-9-70 и эпоксидное ЭДТ-69Н.

Регулярно участвовать в закупочных процедурах и выигрывать тендеры на поставку продукции в рамках гособоронзаказа (не менее 20 договоров в год).

Не удалось:

Из-за отсутствия сырья развить направление жидкокристаллических термостойких полимеров.

По полиимидным материалам найти заинтересованных заказчиков на полиимидное связующее полимеризационного отверждения марки ПРИС-2, созданного в рамках хоздоговора по НИР с МПВО «Формаш».

Запустить процесс сбора и переработки вторичного полиэтилен-терефталата.

Несмотря на наличие патента на технологию получения георешеток из полиэтиленовых лент, не был реализован проект их получения. Потеряли время и не смогли встроиться в рынок (эту тему некоторое время удачно реализовывали НИИПМ, УНР-49 и другие организации для укрепления откосов новых магистралей).

Стать предприятием, продающим не только сырьевые компоненты, но и разработанные технологии.

Недостаточно продвинулись в производстве заготовок и изделий из выпускаемых полимеров, хотя есть и положительный опыт – разработка технологии пресс-изделий из полиимидного порошка и теплоизоляционных радиопрозрачных материалов для защиты навигационного оборудования в летательных аппаратах в условиях одностороннего нагрева.

К 30 годам своей деятельности из 65 действующих сотрудников только 7 человек, включая 5 учредителей, имеют опыт работы в НИИПМ. В связи с этим одной из главных задач является передача управления ООО «СУПЕРПЛАСТ» новым руководителям, которые должны сохранить дух организации. Это, прежде всего, бережное отношение к наследию организации, разработавшей и внедрившей более 100 высокотехнологичных продуктов. Важно сохранить конкурентность, способность к разработке новых полимерных материалов и изделий.

Есть уверенность, что ООО «СУПЕРПЛАСТ» и дальше будет укреплять свое положение в отрасли с учетом развития новой техники и потребности в термостойких полимерных материалах и в гражданских отраслях промышленности.

МАГНИТОПЛАСТЫ MAGNETOPLASTS

Н.А. МИРОНОВ

N.A. MIRONOV

ООО «Суперпласт», Москва, Россия

Superplast LLC, Moscow, Russia

oreschenkova@polyplastic.ru

Магнитопласты – это класс высоконаполненных полимерных композиционных материалов с наполнителями с ферромагнитными свойствами. Их используют для получения магнитных изделий сложной формы. Величина остаточной магнитной индукции прямо пропорциональна количеству магнитного порошка в матрице в объёмных процентах и растёт с увеличением степени ориентации магнитных частиц. Описана технология получения магнитопластов на базе полиамида 6 и изделий из них. Для реализации максимальных магнитных свойств литье магнитов проводят во внешнем магнитном поле. Введение касторового масла при литье изделий способствует увеличению остаточной магнитной индукции за счёт улучшения условий ориентирования магнитных частиц.

Ключевые слова: магнитопласт, высоконаполненные полимерные композиции, остаточная магнитная индукция, технология

Magnetoplasts are the highly filled polymer composite materials with ferromagnetic filler. They are used to produce magnetic products of complex shape. The value of the residual magnetic induction is directly proportional to volume percentage of magnetic powder in the matrix and grows with an increase in the degree of orientation of the magnetic particles. The technology of obtaining magnetoplastics based on polyamide 6 and products from them is described. To realize the maximum magnetic properties, the moulding of magnets is carried out in an external magnetic field. The introduction of castor oil during the moulding of products helps to increase the residual magnetic induction by improving the conditions for the orientation of magnetic particles.

Keywords: magnetoplast, highly filled polymer composite, residual magnetic induction, technology

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-35-36

Магнитопласты – это класс композиционных материалов, главными компонентами которых являются различные полимеры и наполнители с ферромагнитными свойствами.

Магнитопласты подразделяются на два вида: магнитомягкие и магнитотвёрдые. Магнитомягкие магнитопласты имеют низкое значение коэрцитивной силы и высокое значение магнитной проницаемости. Из магнитомягких полимерных композитов изготавливают сердечники для катушек индуктивности, магнитопроводы, элементы запоминающих устройств ЭВМ, магнитные и электромагнитные экраны.

Магнитотвёрдые полимерные композиционные материалы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы и удельной магнитной энергии и служат в основном для изготовления постоянных магнитов.

Основным преимуществом магнитопластов перед магнитами, получаемыми традиционными способами спекания, является возможность получения из них изделий сложных форм с наличием тонкостенных элементов без дополнительной механической обработки, включая изделия с закладными деталями (валы, втулки и т.д.).

История появления магнитных материалов на полимерном связующем относится к 1955 году, когда во Франции был опубликован один из первых патентов на технологию изготовления магнитов из ферритового порошка и смеси синтетической и природной смолы. Эпоха промышленного использования резиновых магнитов началась с регистрации в 1960 г. патента американской фирмы «Гудрич» на материал для изготовления магнитных прокладок бытовых холодильников. Этот материал был изготовлен на основе поливинилхлорида в смеси с магнитным порошком. В 1962 году в США была запатентована технология изготовления анизотропной смеси ферритового порошка с полимерным связующим, которая после формования прокаткой обеспечивала направленность магнитных свойств материала. В начале 80-х годов появилась технология изготовления изотропных полимерных (ферропластовых)

магнитов методом литья под давлением, которые стали использовать для центрирования электронного луча в телевизионных трубках. В 1980 г. в Японии появилась первая литьевая машина для изготовления анизотропных магнитопластов.

В России первое опытно-промышленное производство магнитопластов было организовано в Москве на Кусковском химическом заводе в 1982 г. Вначале в качестве полимерной матрицы использовали полипропилен, а затем – полиамид 6. Это позволило увеличить температуру эксплуатации полимерных магнитов до 150°C. В качестве ферромагнитного наполнителя использовали феррит бария. Из этого магнитопласта отливали изотропные магниты для центрирующих и сводящих магнитов телевизионных трубок.

Производство анизотропных полимерных магнитов было освоено в 1988 г. на базе НИИПМ им. Г.С. Петрова. В качестве сырья использовали феррит стронция марки 28СА250 производства Оленегорского ГОК со следующими показателями:

- коэрцитивная сила по индукции (H_{CB}), кА/м – 240;
- остаточная магнитная индукция (B_r), мТл – 390;
- произведение $(BH)_{max}$, кДж/м³ – 28;
- средний размер частиц, мкм – 0,7–1,1;
- удельная поверхность, ($S_{уд}$), м²/г – 1,2–1,4.

Перед смешением с полимером феррит пропускали через сито с ячейкой 1 мм для удаления крупных металлических окатышей, остающихся после измельчения феррита в шаровых мельницах с использованием стальных шаров. Затем феррит стронция отжигали при температуре 950°C в течение 10 часов.

В качестве полимерного связующего использовали полиамид 6 марки ПА6 210/310. Полиамид сушили в течение 8–10 часов при температуре 90°C. В качестве модифицирующей добавки использовали касторовое масло, которое сушили при 90–100°C в ёмкости с магнитной мешалкой в течение 2–3 часов.

Все эти ингредиенты в определённом соотношении помещали в бетономешалку объёмом 150 литров и перемешивали в течение

30 мин. Затем полученную смесь с помощью дозатора запускали в двухшнековый экструдер ZSK-53 (Werner & Pfleiderer), где расплав полиамида смешивался с ферритом стронция. Грануляцию смеси проводили путём резки на головке при выдавливании расплава из экструдера и охлаждении его водой. Перед литьём магнитов гранулы сушили в вакуумном шкафу при температуре 90°C в течение трёх часов.

Магниты в форме колец различного диаметра и толщины отливали на установке УВЛ СО228М, оборудованной электрокатушкой. Во время впрыска расплава магнитопласта в форму через катушку пропускали постоянный электрический ток, который создавал в сердечнике катушки анизотропное магнитное поле, в котором происходило намагничивание изделий. Напряженность магнитного поля составляла 2КА/м (16 кЭ), время намагничивания – 3 сек, время впрыска расплава в форму – 1 сек. Температура расплава при впрыске составляла 260–270°C, температура формы – 70–80°C. Через 5–6 сек форму открывали, извлекали готовое изделие. Магнитные свойства, в частности остаточную индукцию B_r измеряли с помощью минитеслометра ЭМЦ 2-21. Таким способом изготавливали кольцевые магниты диаметрам от 13 до 44 мм и толщиной 8–10 мм. Количество феррита стронция в этих изделиях составляло 85,5% масс., что соответствует 58–60% объёмным. Неопределённость в 2% объёмных связана с тем, что при расчёте доли объёмного заполнения ферритом следует использовать не истинную рентгеновскую плотность, а т.н. «кажущуюся плотность» (ГОСТ 2409-2014), которая составляет 4,5–5,1 г/см³. В случае магнитопласта наиболее вероятна величина «кажущейся плотности» 4,5 г/см³, и соответственно, доля объёмного содержания феррита в магнитопласте составляет около 60%.

Экспериментально было установлено, что величина остаточной магнитной индукции прямо пропорциональна количеству магнитного порошка в магнитопласте в объёмных процентах и степени ориентации частиц порошка в образце [1, 2]. Таким образом, увеличение степени наполнения магнитным порошком повышает магнитные параметры материала. Однако избыточное переполнение композиции магнитным порошком приводит к агрегированию частиц порошка и к затруднению их последующей ориентации во внешнем магнитном поле. Это не влияет на магнитные параметры изотропных магнитов, но приводит к их заметному снижению при анизотропии. Поэтому для получения максимально возможных магнитных параметров требуется как высокая концентрация магнитного наполнителя в магнитопласте, так и высокая степень ориентации его частиц.

В нашем случае концентрация 85,5% масс. является оптимальной. При увеличении содержания магнитного порошка до 90% масс. магнитные параметры не увеличиваются, а изготовление изделий становится практически невозможным.

Ориентация магнитных частиц также оказывает существенное влияние на магнитные параметры. В нашем случае ориентация происходит во время литья магнита, когда материал находится в жидком состоянии, однако вязкость расплава полиамида не позволяет всем магнитным частицам принять ориентацию внешнего магнитного поля. Использование касторового масла в качестве технологической добавки частично решает эту проблему. В таблице приведены значения остаточной магнитной индукции образцов магнитов, отлитых из одного материала, но в разных условиях.

Таблица. Остаточная индукция изделия из магнитопласта при разных способах изготовления.

Образец	Свойство	Способ изготовления	Остаточная индукция, мТс
1	изотропный	намагничивание после литья	40
2	анизотропный	литьё в магнитном поле	55
3	анизотропный	литьё в магнитном поле с добавкой касторового масла	62

Образец 1 вначале был отлит, а затем намагничен, образец 2 отлит в магнитном поле, в образце 3 в гранулы магнитопласта перед литьём было добавлено касторовое масло в количестве 1% масс. Из таблицы видно, что добавление касторового масла способствует уменьшению вязкости расплава магнитопласта, что и приводит к увеличению остаточной магнитной индукции.

Таким образом, магнитопласты являются полимерными композитами с высокой степенью наполнения магнитным порошком, и для реализации максимальных магнитных свойств, реализуемых за счёт анизотропии, при литье магнитов во внешнем магнитном поле необходимо обеспечить минимальное агрегирование магнитных частиц и минимальную адгезионную связь с полимерной матрицей.

Литература.

1. Ю.М. Иванов, Э.Н. Ткаленко «Композиционные магнитотвёрдые материалы. Технология и свойства». «Обзоры по электронной технике». Серия 6 «Материалы». М.: ЦНИИ Электроники, 1981, 48с.
2. А.Г. Алексеев, А.Г. Корнев. Эластичные магнитные материалы. Изд. Химия, 1976.

Создание промышленных производств подотрасли пластмассовых труб на предприятиях Группы ПОЛИПЛАСТИК

The creation of industrial production of the sub-industry of plastic pipes at the enterprises of the POLYPLASTIC Group

М.И. ГОРИЛОВСКИЙ

M.I. GORILOVSKIY

Группа ПОЛИПЛАСТИК, Москва, Россия
POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

Представлен исторический очерк развития производства пластиковых труб в РФ. Приведены данные по производству напорных труб большого диаметра до 1600 мм, безнапорных труб для канализации стоков диаметром до 2,5 м, напорных армированных труб на основе сшитого полиэтилена и термопласта. Охарактеризованы тенденции развития производства различных типов труб и представлены данные об особенностях их применения. Проанализированы технологические особенности предприятий, выделены предпочтительные категории труб, выпускаемых предприятием по высшим категориям качества.

Ключевые слова: напорные пластиковые трубы, армированные трубы, трубы повышенной теплостойкости

A historical sketch of the development of plastic pipe production in the Russian Federation is presented. The data on the production of pressure pipes of large diameter up to 1600 mm, non-pressure pipes for sewage, with a diameter of up to 2.5 m, pressure reinforced pipes based on cross-linked polyethylene and thermoplastics are presented. The trends in the development of the production of various types of pipes are characterized and data on the specifics of their application are given. The technological features of enterprises are analyzed, highlighting the preferred categories of pipes produced by the enterprises in the highest quality categories.

Keywords: pressure plastic pipes, reinforced pipes, pipes of increased heat resistance

19 августа 2021 года Группа ПОЛИПЛАСТИК отметила своё 30-летие. Однако реальное создание подотрасли полимерных труб началось на три года позже, когда в 1994 году в состав группы вошёл Завод «АНД Газтрубпласт», который обладал четырьмя трубными линиями производства украинского завода «Большевик» для производства напорных полиэтиленовых труб диаметром до 160 мм. Объем производства не превышал 50 т в месяц.

Встал вопрос о сохранении и развитии трубного направления, учитывая перспективность применения полимерных труб в народном хозяйстве. Было принято решение вначале освоить на предприятии трубы высшей категории качества для транспортировки газа давлением до 12 атмосфер. Были выполнены все работы для перевода производства на самые современные марки полиэтилена (типа ПЭ 80 и ПЭ 100, в то время импортные, желтого цвета) и совместно с предприятиями «Газпрома» (Владимироблгаз) были выпущены трубы и построены экспериментальные 12-атмосферные трубопроводы во Владимирской области. Одновременно завод «АНД Газтрубпласт» проводил работы по расширению ассортимента труб – сначала освоил трубы диаметром до 400 мм, а затем до 630 мм. Проведенные работы подтвердили перспективность трубного направления. Стало ясно, что масштабные работы не могут быть реализованы на московском предприятии. Было принято решение создать крупное предприятие, способное выпускать не только напорные трубы для воды и газа больших диаметров, но и необходимые для них фасонные изделия. Такое предприятие было создано в 2003 году в подмосковном Климовске.

Завод «АНД Газтрубпласт» передал Климовскому трубному заводу (КТЗ) основные технологические линии, а сам приступил к решению следующей естественной задачи, а именно – к производству труб для теплосетей. Технологически производство труб для теплосетей базировалось на производстве сшитого ПЭ и было реализовано по лицензии фирмы Golan Plastic Products (Израиль) и технологии непрерывной теплоизоляции по лицензии фирмы Brugg (Швейцария). Однако вскоре выяснилось, что для обеспе-

чения строительной индустрии России трубы из простого сшитого ПЭ не обладали необходимыми качествами. Так, например, они не позволяют подавать горячую воду в дома высокой этажности, где требовалось одновременно высокое давление, большой расход воды и высокая температура до 95°C, поэтому была проведена разработка армированных труб, где в качестве армирующего элемента было использовано арамидное волокно «Кевлар» производства фирмы DuPont прочностью 2 Н/текс.

Предвосхищая растущий спрос на полимерные трубы, Группа начала наращивать производственные мощности, создавая производственные предприятия в разных регионах России и в странах ближнего зарубежья. В 2003 году, практически одновременно с пуском Климовского трубного завода (который спустя три года стал самым крупным в Европе предприятием по выпуску ПЭ труб) в состав Группы вошел Чебоксарский трубный завод, за ним последовали заводы в Коханово (Республика Беларусь, 2005), Саратове, Краснодарском крае (2006), Иркутске (2008), Степногорске (Республика Казахстан, 2010), Омский завод трубной изоляции (ОЗТИ) и тюменский «Сибгаззаппарат» (2012), Новомосковский завод полимерных труб (2013), завод «Италсовмонт» (Волгоградская обл., 2014).

Параллельно на всех заводах Группы шла модернизация, расширялся ассортимент выпускаемой продукции. В 2005 году начат выпуск двухслойных профилированных труб КОРСИС для безнапорных сетей, в 2006 – ПЭ колодцев, в 2008 – труб КОРСИС Плюс диаметром до 2 м, в 2011 – композиционных труб КОРСИС АРМ (сразу на двух заводах) и многослойных труб МУЛЬТИПАЙП.

Освоение производства большинства новых типов труб началось на КТЗ, затем технология передавалась на другие предприятия Группы, что делало новинки ассортимента доступными потребителям всех регионов России. Многие из этих видов прочно вошли в практику строительства и осваиваются конкурирующими трубными предприятиями.

В сентябре 2012 года Группа ПОЛИПЛАСТИК вышла на новые рубежи трубного направления: её предприятия произвели и реали-

зовали 1 млн тонн ПЭ труб. Всего за 2012 год было произведено 210 тысяч тонн ПЭ труб и более 910 км гибких теплоизолированных труб для сетей теплоснабжения. Предприятия Группы принимали активное участие в обеспечении крупнейших федеральных строек качественной трубной продукцией. Так, ПОЛИПЛАСТИК обеспечил своевременную отгрузку на олимпийские стройки всех необходимых труб и комплектующих, в том числе таких уникальных продуктов, как напорные трубы диаметром 1600 мм и более 5 км труб КОРСИС АРМ диаметром 2,4 м для обеспечения дренажа Имеретинской низменности, где располагались основные олимпийские объекты.

В 2014 году на Новомосковском заводе полимерных труб начался выпуск труб из ПВХ на базе четырёх технологических линий, полученных из Великобритании.

Второе полугодие 2014 года оказалось особенно тяжёлым. По итогам года российский трубный рынок впервые за последние 5 лет показал отрицательную динамику, сократившись на 9%. Тем не менее, Группа ПОЛИПЛАСТИК даже в этих условиях закончила год с общим ростом объёмов производства и продаж.

Проблемы 2014 года продолжались и в 2015 году, однако, несмотря на тяжёлую экономическую ситуацию, Группа ПОЛИПЛАСТИК продолжала инвестировать в расширение производства. В конце апреля 2015 года началось серийное производство спиральновитых полиэтиленовых труб с полой стенкой СПИРОЛАЙН в широком диапазоне диаметров от 360 мм до 2800 мм с кольцевой жёсткостью SN2–SN16. Система СПИРОЛАЙН предназначена для строительства и восстановления безнапорных трубопроводов. Её особенностью является наличие резьбового узла, обеспечивающего быстрое и надёжное соединение труб без перекрытия потока. Учитывая востребованность данной продукции, производство труб СПИРОЛАЙН было организовано сразу в трёх регионах: на НЗПТ, ОЗТИ и заводе ЮГТРУБПЛАСТ.

На заводе «АНД Газтрубпласт» было освоено производство нового продукта – холоднопрофилированной трубы ПОЛИЛАЙНЕР-ПЕКС, предназначенной для бестраншейного восстановления изношенных трубопроводов различного назначения.

Крупной работой 2015 года стало участие в программе правительства Москвы «Моя улица». В рамках этой программы было изготовлено около 3,5 тысяч кабельных колодцев и выполнена поставка сотен километров ПЭ труб. В конце года компания выиграла тендер на поставку ПЭ труб для строительства «ЗапСибНефтехима», включающую более 50 км труб из ПЭ 100 диаметрами 900 и 1200 мм на рабочее давление 1,25 МПа. Для обеспечения этого контракта были мобилизованы все мощности по производству труб большого диаметра, поставки в Тюмень осуществлялись с четырёх заводов. При этом на Тюменский завод СИБГАЗАППАРАТ, ближайший к месту строительства, специально была поставлена технологическая линия по производству труб диаметром 1200 мм. Всего за 2015 год было произведено 176 тысяч тонн ПЭ труб и 553 км гибких теплоизолированных труб.

В 2016 году снижение объёма трубного рынка продолжалось не такими быстрыми темпами, но вместе с падением предыдущих лет составило 40% от объёма 2013 года, почти 140 тысяч тонн.

В 2016 году было принято решение об основании нового трубного завода – в Хабаровске. Продолжалось расширение ассортимента и вывод на рынок новых продуктов. В мае началось серийное производство многослойных труб МУЛЬТИПАЙП ИС (износостойкие) с внутренним слоем из термопластичного эластомера.

Активно развивались созданные в 2015 году производства труб СПИРОЛАЙН и ПОЛИЛАЙНЕР-ПЕКС.

Пережитый кризис не был первым в истории Группы ПОЛИПЛАСТИК, хотя и был наиболее глубоким и серьёзным. Он был преодолен благодаря технической политике, направленной на развитие производства в период кризиса.

Кратко охарактеризуем некоторые виды труб.

Напорные трубы для воды и газа выпускаются на технологических линиях, представленных на рис. 1.

Производство гладких напорных труб продолжало развиваться на Климовском трубном заводе. Были освоены в производстве трубы больших диаметров, например, диаметром 1200 мм с толщиной стенки более 100 мм. Освоение технологии труб этой группы по-

требовало серьёзных научно-исследовательских работ для преодоления эффекта стекания расплава в ходе экструзии. Ассортимент гладких напорных труб как для воды, так и для газа был полностью освоен не только на Климовском трубном заводе, но и на других предприятиях Группы.



Рис. 1. Технологическая линия для производства трубы диаметром 1600 мм.



Рис. 2. Технологическая линия по производству трубы КОРСИС.



Рис. 3. Технологическая линия по производству трубы КОРСИС Арм.

В дальнейшем это направление получило новую ветвь развития, и в настоящее время реализовано в виде производства многослойных труб под названием МУЛЬТИПАЙП, которые состоят из слоёв обычного ПЭ 100 и полимерного материала со специальными свойствами – повышенной стойкостью к растрескиванию, к гидроабразивному износу, огнестойкостью и др.

В процессе эксплуатации труб большого диаметра стало понятно, что для народного хозяйства требуются трубы ещё больших диаметров, но уже безнапорные, для организации ливнеотводов. В связи с этим на предприятиях объединения было организовано производство труб КОРСИС и других труб, получаемых методом намотки. Сейчас на предприятиях объединения производятся

различные виды труб большого диаметра: КОРСИС, КОРСИС+, КОРСИС АРМ и другие.

Такие трубы получили широкое применение на объектах дорожного строительства. Однако после создания труб методом намотки возникла необходимость сделать их напорными, в связи с чем были выполнены научно-исследовательские работы по совершенствованию армирования и развитию схемы армирования этих труб металлических листом и стеклянной сеткой [7].

Среди труб, получаемых методом намотки, особое место заняли трубы типа СПИРОЛАЙН.



Рис. 4. Технологическая линия по производству трубы СПИРОЛАЙН.

ИЗОПРОФЛЕКС – гибкие теплоизолированные трубы для сетей горячего водоснабжения и отопления – выпускаются заводом «АНД Газтрубпласт», специализирующемся в основном на производстве этих труб. В их основе лежит многослойная армированная труба из сшитого полиэтилена собственного производства (рис. 5). В дальнейшем специалисты объединения организовали выпуск армированных труб на основе термопластичного материала и PERT-II, который имеет возможность свариваться методами обычной стыковой сварки.



Рис. 5. Барабаны с армированной тепловой трубой больших объёмов непрерывной длины.

Необходимо отметить, что формирование группы предприятий ПОЛИПЛАСТИК, выпускающих пластмассовые трубы для народного хозяйства, производилось с учётом требований приближения точек производства к местам потребления.

По утвержденному плану в 2022 году объёмы производства полимерных труб на предприятиях Группы ПОЛИПЛАСТИК составят около 280 тыс. тонн, при общей мощности трубных заводов – около 400 тысяч тонн, что является ярким доказательством того, что ПОЛИПЛАСТИК обеспечивают основной вклад в развитие подотрасли производства полимерных труб в России.

Литература

1. Бисеров В.Т., Гвоздев И.В., Гориловский М.И., Швабауэр В.В. Охлаждение полимерных труб в процессе их производства методом экструзии. – Полимерные трубы, № 3 (17), 2007.
2. Гориловский М.И., Гвоздев И.В. Трубная марка полиэтилена ПЭ 100. Основные технические требования и их развитие. – Полимерные трубы, № 4 (22), 2008.
3. Шмелев А.Ю., Гориловский М.И. Периодическая система труб ИЗОПРОФЛЕКС. – Полимерные трубы, № 2 (28), 2010.
4. Гвоздев, И.В. Армированные трубы с повышенной теплостойкостью / И.В. Гвоздев, С.В. Шаляпин, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2011. – № 4. – С. 30–40.
5. Гвоздев И.В. Армированные трубы с повышенной теплостойкостью / И.В. Гвоздев, С.В. Шаляпин, С.В. Самойлов // Полимергаз. – 2011. – №3. – С. 28–32.
6. Гвоздев И.В. К расчету прочностных характеристик армированных труб / И.В. Гвоздев, С.В. Шаляпин // Полимерные трубы. – 2011. – №4 (34). – С. 50–51.
7. Бисерова Н.В., Коврига В.В. Разработка технологии армированных полиэтиленовых труб большого диаметра с повышенным рабочим давлением. // Пластические массы, 2011, №9 – с. 42–43.
8. Рыжов В.В., Калугина Е.В., Бисерова Н.В., Гориловский М.И., Киселёва Н.В., Максимова Н.В., Смоленцева И.И., Казаков Ю.М., Слипченко А.А. Полиэтилены трубных марок. Структура и свойства. // Пластические массы, 2011, №8, с. 44–46.
9. Швабауэр В.В., Ермолаев И.С., Готовко (Бисерова) Н.В. Кольцевая жесткость и вес труб КОРСИС ПЛЮС: выбор экономичного профиля. // Полимерные трубы, №2(20), 2008. – с. 64–67.
10. Бисерова Н.В., Коврига В.В. Разработка технологии и системы оценки качества полиэтиленовых водоводов большого диаметра для межрегиональных сетей водоснабжения. // Полимерные трубы, №2(24), 2009. – с. 39–41.
11. Бисерова Н.В. КОРСИС ПЛЮС для напорного применения. // Полимерные трубы №3(29), 2010. – с. 40.
12. Бисеров В.Т., Н.В.Бисерова, Коврига В.В., Швабауэр В.В. Изучение возможности снижения веса и уменьшения толщины стенки напорных труб большого диаметра. // Пластические массы, №5, 2013 – с.55.
13. Патент № 125668 с приоритетом от 21.08.2012 г.

Растворные свойства амфифильных amino- и олигоэтиленгликольсодержащих метакриловых сополимеров

Solution properties of amphiphilic amino- and oligoethylene glycol-containing methacrylic copolymers

Д.М. КАМОРИН¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, А.С. СИМАГИН¹,

В.Д. КАВТРОВА¹, Ю.В. САК¹, Е.А. ТИМЧЕНКО¹

D.M. KAMORIN¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, A.S. SIMAGIN¹,

V.D. KAVTROVA¹, Y.V. SAK¹, E.A. TIMCHENKO¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинский политехнический институт, г. Дзержинск, Россия

² Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом, г. Дзержинск, Россия

¹ Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsk Polytechnic Institute, Dzerzhinsk, Russia

² V.A. Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology with Pilot Plant, Dzerzhinsk, Russia
shirshin@nicpr.ru

Изучено поведение метакриловых сополимеров с олигоэтиленгликольными и аминными группами в водных растворах. Продемонстрировано влияние состава сополимеров алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ) и N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида на их растворимость и агрегационные свойства в водных средах, а также на поверхностную активность на границе раздела фаз «вода–масло». Показано присутствие термо- и pH-чувствительных свойств, характеризующихся наличием нижней критической температуры растворения. Полимеры проявляют высокую межфазную активность на границе раздела фаз вода-толуол, увеличивающуюся с ростом доли звеньев АОЭГМ в составе сополимера. Для полимеров в водных средах найдено значение критической концентрации мицеллообразования в области 10⁻³ г/л.

Ключевые слова: алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид, радикальная полимеризация, стимулчувствительные полимеры, растворимость, термочувствительность

The behavior of methacrylic copolymers with oligoethylene glycol and amine groups in aqueous solutions has been studied. The effect of the composition of copolymers of alkoxyoligo(ethylene glycol) methacrylates and N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide on their solubility in aqueous media, aggregation properties and surface activity at the water–oil phase boundary was demonstrated. The presence of thermo- and pH-responsive properties, characterized by lower critical solution temperature, has been shown. Polymers exhibit high interfacial activity at the water-toluene interface, which increases with an increase in the proportion of methacrylic ether units in the copolymer. For polymers in aqueous media the value of the critical micelle concentration was found in the region of 10⁻³ g/L.

Keywords: alkoxyoligo(ethylene glycol) methacrylates, N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide, radical polymerization, stimuli-responsive polymers, solubility, thermal sensitivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-40-42

Введение

Одной из приоритетных задач химии высокомолекулярных соединений является разработка простых в реализации и эффективных методов синтеза амфифильных полимеров, образующих в водных растворах полимерные мицеллы, которые способны выполнять функцию наноконтейнеров для доставки гидрофобных лекарственных веществ в организм и их контролируемого выделения [1, 2].

Широко известно, что полиэтиленгликолевые гидрофильные оболочки обеспечивают полимерам хорошую биосовместимость и биоразлагаемость, а также защищают содержимое наноконтейнера от нежелательных взаимодействий с компонентами крови в случае полимерной доставки лекарственных веществ [3, 4].

Введение в состав полимера ионогенных групп, в свою очередь, приводит к появлению pH-чувствительности [5]. В этом случае конформационное состояние полимера становится функцией как температуры, так и pH среды, что существенно расширяет возможности полимера в качестве носителя лекарственных веществ. Часто для этого используются аминоксодержащие N-диалкиламино-алкил(мет)акриламиды [6, 7]. При этом в большинстве исследованных получаемых полимеров рассматриваются в качестве pH-чувствительных материалов для доставки лекарственных средств [8, 9].

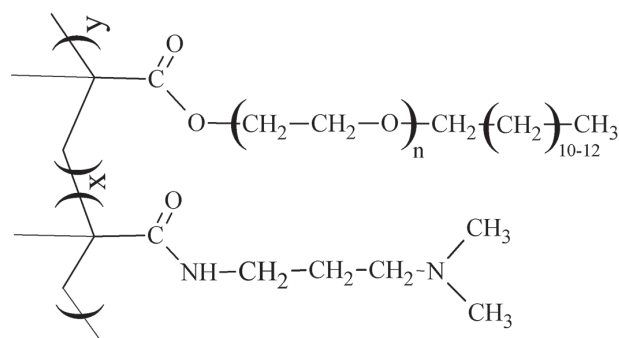


Рис. 1. Структура исследуемых сополимеров.

Целью исследования являлось получение амфифильных стимулчувствительных полимеров с требуемым набором свойств на основе мономеров с функциональными группами, имеющими важное значение с точки зрения возможного использования полимеров в качестве средств доставки лекарств: аминоксодержащего N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (ДМА) и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), содержащих полиэтиленгликолевые фрагменты (рис. 1). Также задачей исследования было

установление связи между характеристиками предлагаемых амфифильных полимеров и их стимулчувствительными, поверхностно-активными и агрегационными свойствами в водных растворах при различных температурах и pH среды.

Материалы и методы исследования

Алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты были получены этерификацией метакриловой кислоты смесями промышленных этосилированных жирных спиртов (ООО «Завод синтанолов», Россия). Были использованы оксипропанолы высшие спирты фракции C₁₂–C₁₄ (массовое соотношение C₁₂:C₁₄ = 3,4:1): АЛМ-7 с семью этиленгликолиевыми звеньями и АЛМ-10 с десятью этиленгликолиевыми звеньями. Алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты АОЭГМ-7 (на основе АЛМ-7) и АОЭГМ-10 (на основе АЛМ-10) синтезированы при температуре 120–125°C в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, а также ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинон). ДМА (Aldrich) перед использованием был подвергнут вакуумной перегонке ($T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ при 3 мм рт.ст.). Инициатор радикальной полимеризации азобисизобутиронитрил (АИБН) перед использованием был дважды перекристаллизован из этанола.

Полимеры были синтезированы методом радикальной полимеризации в толуоле при 70°C. Начальная концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 20% масс., концентрация АИБН – 1% масс. от содержания мономеров. Полимеризация проводилась в стеклянном реакторе с перемешиванием и продувкой реакционной смеси азотом в ходе синтеза. Сополимеры выделялись из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Растворимость полимеров в водных средах при 25°C оценивали при концентрации полимеров 1% масс. [10]. Температуру фазового перехода определяли методом турбидиметрии по положению максимума первой производной *s*-образной зависимости светопропускания растворов полимеров (1% масс.) от температуры [11]. Светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП на длине волны 540 нм при скорости нагрева растворов 0,3°C/мин.

Для полученных сополимеров сталагмометрическим методом [12] было проведено исследование влияния концентрации полимеров на межфазное натяжение на границе раздела фаз вода-толуол (при 25°C). Измерение межфазного натяжения проводилось с использованием капилляра из нержавеющей стали диаметром 0,7 мм.

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) полимеров определяли методом флуориметрии на приборе RF-6000 – Shimadzu (Япония) с использованием пирена в качестве зонда-флюорофора. Соотношение интенсивностей первой (I_1 , ~ 373 нм) и третьей (I_3 , ~ 393 нм) колебательных полос излучения пирена были нанесены в виде функции концентрации полимера. Значение ККМ определяли как концентрацию, при которой соотношение I_1/I_3 начинает уменьшаться, что наблюдается в виде перелома на зависимости отношения интенсивностей колебательных полос излучения пирена от концентрации полимера в воде.

Полученные результаты

Для исследования влияния состава сополимеров на их свойства в водных растворах были синтезированы при различных соотношениях мономеров сополимеры ДМА с двумя АОЭГМ:АОЭГМ-7 и АОЭГМ-10. В таблице 1 представлены соотношения мономеров,

достигнутые конверсии и значения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) полимеров, рассчитанных по методу Макгоуэна [13] на основе значений ГЛБ звеньев отдельных мономеров с учетом их мольного соотношения в составе полимера. В соответствии с полученными значениями гидрофильности полимеров увеличивается с ростом доли звеньев ДМАПМА.

В таблице 1 представлены данные по растворимости полимеров в водных средах. Увеличение кислотности среды приводит к улучшению растворимости полимеров, и в кислой среде (pH 2,6) растворимы все полимеры. В нейтральной среде два наиболее гидрофобных полимера (ГЛБ 4,47 и 5,00) не растворимы, а гидрофильные полимеры растворимы при любой температуре. В щелочной среде (pH 9,2) гидрофильные полимеры имеют ограниченный температурный интервал растворимости: полимеры растворимы только до указанной в таблице 1 температуры. Следовательно, полученные образцы обладают термо- и pH-чувствительными свойствами в водных средах.

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров ДМА-АОЭГМ (M₁:M₂) и их растворимость в водных растворах при различных pH.

№	M ₂	M ₁ :M ₂	Конверсия, %	ГЛБ	Растворимость в воде		
					pH 2,6	pH 6,4	pH 9,2 (ТФП)
1	АОЭГМ-7	90:10	73,2	6,09	+	+	+
2	АОЭГМ-7	70:30	78,4	5,28	+	+	+
3	АОЭГМ-7	50:50	85,0	4,47	+	–	–
4	АОЭГМ-10	90:10	77,7	6,20	+	+	+
5	АОЭГМ-10	70:30	79,4	5,60	+	+	+
6	АОЭГМ-10	50:50	77,1	5,00	+	–	–

На рис. 2 представлены кривые светопропускания водных растворов сополимеров ДМА-АОЭГМ-7 и ДМА-АОЭГМ-10 от температуры. Значения светопропускания растворов начинают снижаться после определенной температуры, что указывает на протекание фазового перехода от гомогенного раствора к двухфазной системе. Таким образом, полученные сополимеры демонстрируют поведение в щелочных водных растворах, характерное для термочувствительных полимеров с нижней критической температурой растворения (НКТР).

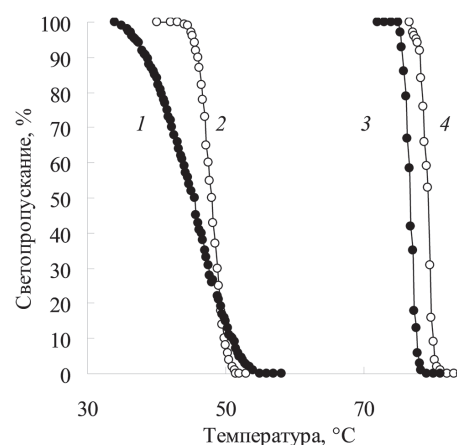


Рис. 2. Зависимости светопропускания растворов полимеров (1,0% масс.) от температуры в воде (при pH 9,2) для образцов: 5 (1), 2 (2), 4 (3), 1 (4).

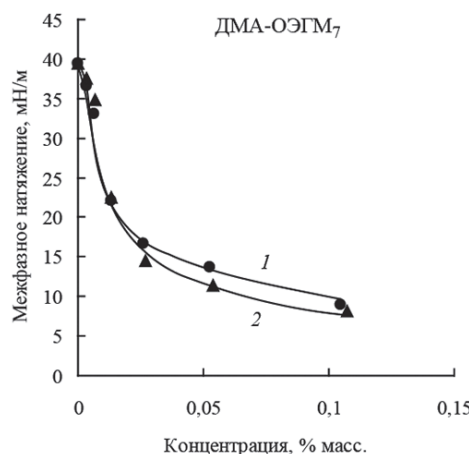
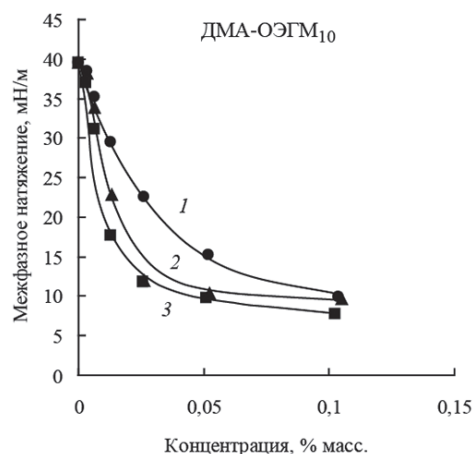


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения в системах вода-толуол (25°C) для сополимеров ДМА-АОЭГМ при мольном соотношении мономеров: 90:10 (1), 70:30 (2), 50:50 (3).

При этом из представленных на рис. 2 зависимостей видно, что полимеры демонстрируют достаточно резкий фазовый переход, находящийся в пределах нескольких градусов. Увеличение доли АОЭГМ в составе сополимера (снижение значения ГЛБ) приводит к уменьшению температуры фазового перехода. Это позволяет достигать требуемых значений температуры фазового перехода путем варьирования состава полимеров.

Полученные образцы проявили высокую поверхностную активность, и межфазное натяжение на границе раздела фаз вода–толуол снижалось с 39 мН/м до предельных значений около 10 мН/м. При этом увеличение доли АОЭГМ в сополимере приводит к росту поверхностно-активных свойств сополимеров (рис. 3). Это соответствует порядку роста расчетных значений ГЛБ сополимеров (табл. 1) и связано с высокой дифильностью звеньев АОЭГМ. Молекулы АОЭГМ содержат ярко выраженный гидрофильный сегмент (олигоэтиленгликольная часть) и гидрофобный фрагмент (алкильный радикал) и обладают дифильностью, требуемой для проявления высокой межфазной активности полимером на их основе.

На рис. 4 представлены спектры излучения флуоресценции водных растворов пирена с различным содержанием сополимера №5 (табл. 1). В случае формирования в водном растворе мицелл с гидрофобным «ядром» и гидрофильной «оболочкой» гидрофобные молекулы пирена локализуются внутри мицеллы. Это приводит к изменению интенсивностей некоторых полос излучения флуоресценции, что можно видеть на рис. 4. По зависимости отношения интенсивностей излучения пирена от концентрации полимера можно оценить положение критической концентрации мицеллообразования (рис. 5).

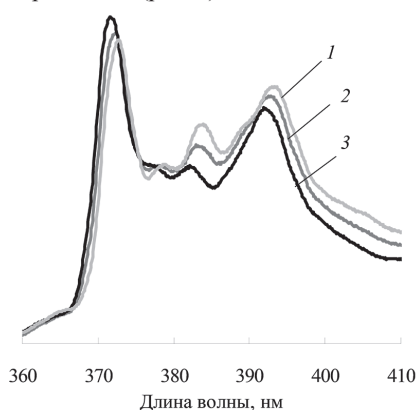


Рис. 4. Примеры спектров излучения флуоресценции пирена при различных концентрациях сополимера №5 в воде (pH 5,2), % масс.: 5·10⁻² (1), 5·10⁻³ (2), 5·10⁻⁶ (3).

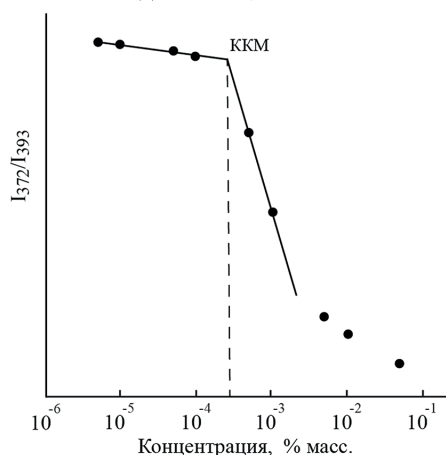


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивностей излучения пирена на двух длинах волн от концентрации сополимера №5 в воде (pH 5,2).

Для исследуемых сополимеров в водных растворах найдены значения ККМ в области 10⁻³ г/л. При этом порядок критической концентрации не зависит от состава сополимера и кислотно-основных свойств среды. Отсутствие влияния pH среды на значения ККМ полимеров может быть связано с тем, что движущей силой мицеллообразования является гидрофобное взаимодействие алкильных фрагментов звеньев АОЭГМ в составе полимеров, которое не зависит от кислотно-основных свойств водного раствора.

Заключение

Сополимеры ДМА–АОЭГМ являются перспективным материалом для использования в качестве средств полимерной достав-

ки лекарственных веществ. Они проявляют в водных растворах термо- и pH-чувствительные свойства. Растворимость сополимеров ДМА–АОЭГМ увеличивается при увеличении доли ДМА, кислотности среды и снижении температуры. Полимеры имеют НКТР в щелочных растворах, значение которой зависит от состава сополимера и уменьшается с увеличением доли АОЭГМ. При этом звенья АОЭГМ наделяют исследованные полимеры высокой поверхностной активностью на границе раздела вода–масло, и увеличение их доли ведет к достижению меньшего предельного межфазного натяжения. Благодаря своей высокой амфифильности исследуемые полимеры способны образовывать в водных средах мицеллярные структуры, значения ККМ которых находятся в области концентраций порядка 10⁻³ г/л.

Благодарности

Представленные результаты финансово поддержаны в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4129.2021.4).

Литература

1. Zhou Q., Zhang L., Yang T., Wu H. Stimuli-responsive polymeric micelles for drug delivery and cancer therapy // *International Journal of Nanomedicine*, 2018. – V. 13. – P. 2921–2942. DOI: 10.2147/IJN.S158696.
2. Majumder N., Das N.G., Das S.K. Polymeric micelles for anticancer drug delivery // *Therapeutic delivery*, 2020. – V. 11. – N. 10. – P. 613–635. DOI: 10.4155/tde-2020-0008.
3. Vittorio O., Curcio M., Cojoc M. et al. Polyphenols delivery by polymeric materials: challenges in cancer treatment // *Drug Deliv.* 2017. – V. 24. – N. 1. – P. 162–180. DOI: 10.1080/10717544.2016.1236846.
4. Elezaby R.S., Gad H.A., Metwally A.A. et al. Self-assembled amphiphilic core-shell nanocarriers in line with the modern strategies for brain delivery // *J. Controlled Release*, 2017. – V. 261. – P. 43–61. DOI: 10.1016/j.jconrel.2017.06.019.
5. Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S. New directions in thermoresponsive polymers // *Chem. Soc. Rev.*, 2013. – V. 42. – P. 7214. DOI: 10.1039/C3CS35499G.
6. Eke I., Elmas B., Tuncel M., Tuncel A. A new, highly stable cationic-thermosensitive microgel: Uniform isopropylacrylamide-dimethylaminopropylmethacrylamide copolymer particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006. – V. 279. – I. 1–3. – P. 247–253. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.01.011.
7. Mishra R.K., Ramasamy K., Majeed A.B.A. pH-responsive poly(DMAPMA-co-HEMA)-based hydrogels for prolonged release of 5-fluorouracil // *J Appl Polym Sci.*, 2012. – V. 126. – I. S2. – P. E98–E107. DOI: 10.1002/app.36714.
8. Çaykara T., Birlik G. Synthesis and network parameters of hydrophobic poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]methacrylamide-co-lauryl acrylate) hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006. – V. 101. – I. 6. – P. 4159–4166. DOI: 10.1002/app.23759.
9. Das A., Mehndiratta M., Chattopadhyay P., Ray A.R. Prolonged zero-order BSA release from pH-sensitive hydrogels of poly-(AAc-co-DMAPMA) having rich nano through micro scale morphology // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010. – V. 115. – I. 1. – P. 393–403. DOI: 10.1002/app.30968.
10. Wesslén B., Wesslén K.B. Preparation and properties of some water-soluble, comb-shaped, amphiphilic polymers // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1989. – V. 27. – P. 3915–3926. DOI: 10.1002/pola.1989.080271204.
11. Kuckling D., Doering A., Krahel F., Arndt K-F. Stimuli-Responsive Polymer Systems // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012. – V. 8. – P. 377–442. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00214-4.
12. Wilkinson M.C. Extended use of, and comments on, the drop-weight (drop-volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions / Wilkinson M.C. // *J. Colloid Interface Sci.* 1972. – V. 40. – P. 14–26.
13. Szymanowski J., Voelkel A. Hydrophile lipophile balance of hydroxyoximes in McGowan scale and their partition and extraction properties // *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1992. – V. 54. – I. 1. – P. 19–26. DOI: 10.1002/jctb.280540105.

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

Obtaining and studying the properties of composites based on high pressure polyethylene with cobalt-containing nanofillers

Н.И. КУРБАНОВА¹, Н.А. МИРЗОЕВА¹, Н.Я. ИЩЕНКО¹, Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ²

N.I. KURBANOVA¹, N.A. MIRZOEVA¹, N.YA. ISHENKO¹, E.B. ZEYNALOV²

¹ Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан

² Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹ Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan

² Nagiyev Institute of Catalysis & Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

ipoma@science.az

Исследовано влияние наночастиц кобальта, стабилизированных матрицей полиэтилена, на физико-механические и термические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена высокого давления методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов.

Выявлено улучшение прочностных и деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что может быть отнесено к эффектам структурной модификации полимерной матрицы.

Небольшие количества нанонаполнителя, вводимые в полимер, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокомпозита.

Ключевые слова: кобальтсодержащие наночастицы, нанокомпозиты, полиэтилен высокого давления, физико-механические и термические свойства, РФА и ДТА анализы

The effect of cobalt nanoparticles stabilized by a polyethylene matrix on the physical-mechanical and thermal properties of nanocomposites based on low density polyethylene was studied using X-ray phase (XRD) and differential thermal (DTA) analyzes.

An improvement in the strength and deformation parameters, as well as the thermal-oxidative stability of the obtained nanocomposites was revealed, which can be attributed to the effects of structural modification of the polymer matrix.

Small amounts of nanofiller introduced into the polymer play the role of structure-forming agents - artificial nuclei of crystallization, which contributes to the formation of a small-spherulite structure in the polymer, characterized by improved physical, mechanical and thermal properties of the obtained nanocomposite.

Keywords: cobalt-containing nanoparticles, nanocomposites, high pressure polyethylene, physical-mechanical and thermal properties, XRD and DTA analyzes

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-43-45

Введение

В последние годы проявляется значительный интерес к композиционным материалам на основе полимерных матриц и наноразмерных частиц металлов, что обусловлено широким спектром их применения – от катализа до нанотехнологии в информационной технике. Уникальные свойства и улучшенные характеристики наноматериалов обусловлены их размерами, структурой поверхности и межфазным взаимодействием.

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в составе полимеров позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [1, 2].

Полимерные нанокомпозиты могут быть получены методом *in situ*, т.е. путем полимеризации мономера в присутствии предварительно диспергируемого в реакционной среде нанонаполнителя [3]. Для применения в современной промышленности наиболее перспективен и экономически выгоден метод введения нанонаполнителя в расплаве полимеров, он позволяет получать нанокомпозитные полимеры широкому кругу производителей [4, 5].

Модификация полиэтилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полиэтилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время

все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями. Введение в полиэтилен даже небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно повысить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [1, 2, 5].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры [6–8].

Представленная работа посвящена получению и исследованию свойств нанокомпозитов на основе полиэтилена высокого давления с применением в качестве нанонаполнителя металлсодержащих наночастиц, стабилизированных полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе использованы: полиэтилен высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), в качестве нанонаполнителей (НН) применялись кобальтсодержащие наночастицы, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механохимическим способом (НЧСоО). Содержание наночастиц 5 масс.%, размер $36 \pm 1,0$ нм, степень кристалличности 35–45% [9]. Соотношение компонентов композиции (масс.%): ПЭ/НН = 50/(0,5; 1,0; 2,0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 130–135°C в течение 15 минут. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 170°C и давлении 10 МПа в течение 10 минут.

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

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

Результаты и их обсуждение

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭ с кобальтсодержащими нанонаполнителями. Исследованы физико-механические, теплофизические и термические свойства полученных нанокompозитов. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические показатели полученных нанокompозитов.

Состав композиции (масс.%)	Предел прочности при разрыве σ_p , МПа	Относительное удлинение ε_p , %	Теплостойкость по Вика, °C
ПЭ	11,39	400	130
ПЭ/НЧCoO (100/0,5)	10,94	450	134
ПЭ/НЧCoO (100/1,0)	12,45	500	138
ПЭ/НЧCoO (100/2,0)	10,79	440	133

Как видно из данных таблицы 1, введение в состав композиции 0,5–1,0 масс.% НЧCoO приводит к увеличению показателя прочности от 11,39 до 12,45 МПа и величины деформации при разрыве

композита от 400 до 500%. Увеличение концентрации НЧCoO более 1,0 масс.% ведет к снижению прочности композита (10,79 МПа) и величины деформации при разрыве композита (440%) что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПЭ нанонаполнителя НЧCoO (1,0 масс.%) приводит к увеличению показателя теплостойкости от 130 до 138°C. Увеличение или уменьшение количества НЧCoO ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы РФА исходного ПЭ и ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПЭ (рис. 1), и рефлексы, характерные для кобальтсодержащих наночастиц (рис. 2).

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

Таблица 2. Термические свойства исследуемых образцов нанокompозитов.

Состав композиции (масс.%)	T_{10} , °C	T_{20} , °C	T_{50} , °C	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж/моль
ПЭ(100)	325	345	380	63,2	191,45
ПЭ/НЧCoO (100/0,5)	335	355	390	78,3	221,48
ПЭ/НЧCoO (100/1,0)	340	360	400	79,8	229,56
ПЭ/НЧCoO (100/2,0)	330	350	385	76,4	219,74

Commander Sample ID

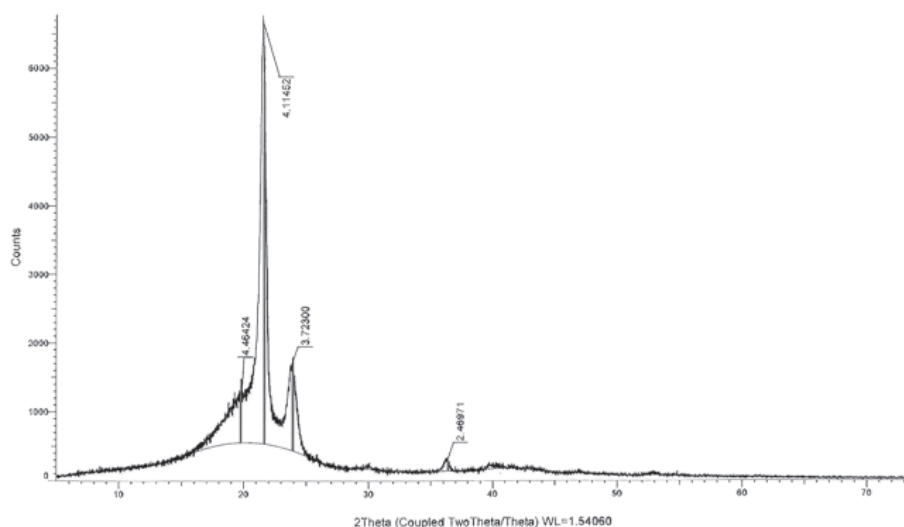


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПЭ.

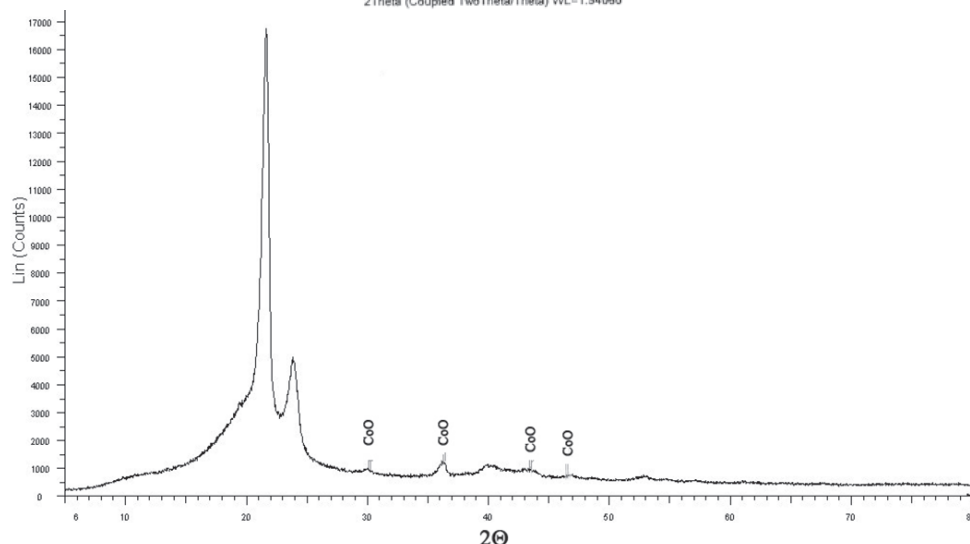


Рис. 2. Дифрактограмма ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем.

Показано, что введение НН, содержащего НЧ оксида кобальта, в состав ПЭ композиции способствует повышению температуры распада образцов: T_{10} – от 325 до 340°C, T_{20} – от 345 до 360°C, T_{50} – от 380 до 400°C, время полураспада ($\tau_{1/2}$) увеличивается от 63,2 до 79,8 мин., энергия активации (E_a) термоокислительной деструкции полученных нанокмпозитов повышается от 191,45 до 229,56 кДж/моль. Дериватографические исследования показали, что введение НЧ оксида кобальта в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокмпозитов.

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам смесей полимер–полимер, полимер–наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [11].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [12].

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь в межфазном слое структурных элементов ПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокмпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры [13].

Выводы

Исследовано влияние наночастиц оксида кобальта, стабилизированных матрицей полиэтилена высокого давления, полученных механо-химическим методом, на свойства композитов на основе полиэтилена высокого давления.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида кобальта в составе композита на основе ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокмпозитов, что, по-видимому, связано со структурным эффектом взаимодействия кобальтсодержащих наночастиц с полимерной матрицей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителей, вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокмпозита.

Литература

1. Cubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*. 2005. v. 23. no. 1–2. p. 2–25.
2. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокмпозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура, свойства. // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. с. 29–33.
3. Antipov E.M., Guseva M.A., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Fischer H.R., Razumovskaya I.V. Структура и деформационное поведение нанокмпозитов на основе ПЭ и модифицированных глин. // *Высокомолек. соед.* 2003. А. Т.45. №11. с. 1874–1884.
4. Савинова М.Е., Семенова Е.С., Соколова М.Д. Исследование физико-механических свойств ПЭ80Б, модифицированного наошпинелью магния и цеолитами. // *Электр. науч. журн. Нефтегазовое дело*. 2011. №6. с. 328–333.
5. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств нанокмпозитов на основе полиэтилена высокого давления с металлсодержащими нанонаполнителями. // *Перспективные материалы*. 2020. №2. с. 48–54.
6. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // *Успехи химии*, 2001, Т. 70, №3, С. 203–240.
7. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокмпозиционные материалы. // *Полимерные материалы*. 2009. №7. с. 10–13.
8. Joseph H. Koo. *Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications*. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006. 289 p.
9. E.B. Zeynalov, N.I. Kurbanova, N.A. Mirzoeva, A.I. Duniyama-lieva, N.Ya. Ichenko Obtaining a polyethylene composition containing metal nanoparticles. 6th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials. Georgia, Batumi. 2019. 17–20 July. p. 116.
10. Практикум по химии и физике полимеров. / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
11. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер–полимерные композиции. Синтетические аспекты // *Успехи химии*. 2002. т. 71, №1, с. 5–38.
12. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с.
13. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций. СПб.: Научные основы технологии. 2013. 216 с.

Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокмпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей

Obtaining and studying the structure and properties of nanocomposites based on polyolefins and mineral fillers: state of the art

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Д. ГУЛИЕВ, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА

N.T. KAKHRAMANOV, A.J. GULIYEV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan Republic, Sumgait

najaf1946@rambler.ru

Приводятся литературные данные по проблемам получения и исследования полимерных композиционных материалов, нанокмпозитов, динамически вулканизованных эластопластов. Рассмотрены фазовые превращения и их влияние на структуру и свойства многокомпонентных полимерных системах.

Ключевые слова: нанокмпозиты, надмолекулярная структура, разрушающее напряжение, электропроводность полимеров, компатибилизатор, теплопроводность, теплостойкость

The literature data on the problems of obtaining and studying polymer composite materials, nanocomposites, dynamically vulcanized elastoplasts are presented. Phase transformations and their influence on the structure and properties of multicomponent polymer systems are considered.

Keywords: nanocomposites, supramolecular structure, ultimate tensile stress, electrical conductivity of polymers, compatibilizer, thermal conductivity, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52

По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства в области машиностроения, судостроения, автомобилестроения, в особенности военной и космической техники и т.д. все острее возникает потребность в разработке качественно новых типов полимерных конструкционных материалов, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации [1–3]. Ориентирование исследований на стандартные подходы модификации структуры и свойств полимерных композитов с использованием различных типов неорганических и полимерных порошковых наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и т.д., а также простое смешение полимера с полимером сегодня уже не позволяют осуществить получение композитного материала, отвечающего новым высоким требованиям современной техники. В процессе проведения исследований по замене дорогостоящих цветных металлов на пластики преследуются несколько глобальных целей: высокие прочностные свойства, теплостойкость, устойчивость к агрессивным средам, хорошие триботехнические характеристики в сочетании с высокой производительностью оборудования по изготовлению конструкционных изделий на их основе [4, 5].

Совершенно очевидно, что введение неорганических компонентов в состав пластика или простое смешение различных по своей природе полимеров не могут способствовать существенному улучшению свойств композитов. В данном случае сказывается фактор «совместимости» компонентов смеси. Отсутствие совместимости смешиваемых компонентов является основополагающей причиной ухудшения свойств полимерных композитов. В связи с этим полагаем, что наиболее эффективным методом улучшения совместимости полимерных смесей и полимеров с неорганическим компонентом является использование многофункциональных компатибилизаторов, которые, распределяясь в межфазной области, способствуют равномерному их перераспределению в объеме полимерной матрицы [6, 7].

Непрерывный рост сырьевой базы на основе смесей полимеров, в особенности на основе пластмасс и синтетического каучука (термоэластопластов), был обусловлен значительным расширением областей их практического использования в различных отраслях

промышленности. Стало уже очевидным, что для улучшения технологической совместимости полимерных компонентов в эластопластах необходимо провести их вулканизацию. В данном случае речь идет о вынужденной совместимости пластмассы с синтетическим каучуком. Межцепная сшивка разнотипных макромолекул исключает возможность их взаимного отторжения, в связи с чем формируется новый тип полимерной матрицы с характерными структурными особенностями и свойствами. Ясно, что в результате вулканизации полимерных смесей могут возникнуть проблемы, связанные с текучестью их расплава. Поэтому для соблюдения условий сохранения текучести расплава композиций возникает необходимость минимизации количества сшивающего агента и совершенствование технологии получения вулканизованных эластопластов.

Стратегия создания многокомпонентных композитных материалов направлена не только на совершенствование методов модификации полимеров, но и на разработку высококачественных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками [1–3]. В этом отношении наиболее предпочтительными являются полимер-полимерные смеси, конечные свойства которых зависят от их технологической совместимости, т.е. способности к смешению в режиме расплава. За последние годы значительный интерес стали представлять динамически вулканизованные термоэластопласты на основе несовместимых полимерных компонентов [6–8]. С целью улучшения технологической совместимости подобных смесей в их состав вводится компатибилизатор. Благодаря ценному комплексу свойств термоэластопласты, полученные на основе несовместимых полимерных смесей, пользуются большим спросом. Еще большую перспективу открывают динамически вулканизованные термоэластопласты [8]. Открываются широкие возможности получения на их основе высококачественных конструкционных материалов, удовлетворяющих значительно возросшим требованиям машиностроения, авиационной, автомобильной, космической, военной, военно-космической техники и технологии. Поэтому при разработке подобного типа полимерных материалов представляется потенциальная возможность в допустимых пределах сочетать в

них полезные качества каждого из компонентов смеси. При выборе полярного эластомера в качестве компонента в смеси полагались на заметное улучшение прочности и масло-бензостойкости динамических вулканизатов на основе эластопластов [6–8].

Первостепенную роль стали приобретать исследования, направленные на усовершенствование технологии процесса получения эластопластов, которая должна была строиться на принципе увеличения скорости их переработки и снижения времени пребывания полимерного материала в материальном цилиндре. Интенсивно развивается производство композиционных материалов со свойствами ТЭП, которые получают смешением при определенном соотношении определенного типа каучука с термопластом, так называемые смесевые ТЭП [8]. Структура и свойства полиолефиновых механических смесей, их достоинства и недостатки проанализированы на примере различных этилен-пропиленовых каучуков и полиолефинов [9, 10–12].

За последние 25–30 лет с технологической точки зрения наиболее эффективными оказались динамически вулканизованные эластопласты (ДВЭП). Они называются так потому, что сам процесс вулканизации протекает в экструдере или литьевой машине, т.е. в динамическом режиме [6, 10, 11].

В работе [13] рассмотрено влияние концентрации тройного этилен-пропилен-диенового эластомера и вулканизирующих агентов (пероксида дикумила и серы) на технологический процесс получения эластопластов на основе смеси полиэтилена низкой плотности и полипропилена. Установлено, что с повышением концентрации эластомера в составе полиолефиновой смеси наблюдается закономерное снижение температурного режима экструзии. Интерпретируется это тем, что наличие эластомерного компонента в составе полиолефиновой смеси способствует снижению его температуры размягчения. Так, например, при концентрации СКЭПТ в составе смеси ПЭНП + ПП – 10, 20, 30, 40% масс. температура размягчения, найденная по данным термомеханических испытаний, изменяется, соответственно, в пределах – 121, 102, 88, 75°C. Вместе с тем наблюдается повышение вязкости расплава, что можно было установить по снижению ПТР образцов с ростом концентрации СКЭПТ в смеси. Снижение ПТР связано с относительно более высокой молекулярной массой СКЭПТ (220000), в то время как у ПЭНП она равна 105000, а у ПП – 125000.

Для придания полимерным композициям эластопластических свойств наиболее эффективным приемом является использование сшивающих агентов [13–15]. При этом в зависимости от типа и концентрации сшивающих агентов в процессе реакционной экструзии можно получить динамически вулканизованные эластопласты (ДВЭП). В основе процесса реакционной экструзии при получении ДВЭП лежит монотрем-технология, в которой происходит совмещение стадий смешения и вулканизации. Авторам удалось определить, что при минимальной концентрации пероксида дикумила (0,5% масс.) и серы (1–5% масс.) представляется возможным получение динамически вулканизованных эластопластов с уникальным сочетанием структуры и свойств.

Так, например, в работе [16] рассмотрено влияние концентрации бутадиен-нитрильного каучука и технологического режима литья под давлением на комплекс основных свойств эластопластов, полученных на основе термопластичных полиолефинов. Принимая во внимание, что ПЭНП и ПП практически несовместимы с СКН, в рассматриваемую смесь вводили компатибилизатор на основе привитых сополимеров полиэтилена с метакриловой кислотой (ПЭМАК). Полагали, что введение компатибилизатора будет способствовать улучшению совместимости полярного каучука с полиолефинами. Для получения более полной информации о способности ДВЭП к переработке представлялось интересным исследовать влияние технологических параметров литья под давлением на его основные свойства. Показано, что с увеличением температурного режима и давления литья наблюдается общая тенденция к увеличению разрушающего напряжения полимерных смесей. Исследовано влияние на свойства полимерных смесей температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением. Согласно полученным данным, по мере повышения температуры пресс-формы от 25 до 70°C наблюдается закономерная тенденция к некоторому снижению разрушающего напряжения композиций ДВЭП на основе

ПЭНП. Это обстоятельство интерпретируется тем, что при подборе температуры пресс-формы необходимо принимать во внимание температуру плавления термопластичного компонента. В данном случае температура плавления ПЭНП равна 102°C, поэтому при температуре пресс-формы, равной 70°C, достигнуть достаточно быстрого охлаждения и полного затвердевания изделия не представляется возможным.

Еще одним интересным способом функционализации СКН может быть гидратация нитрильной группы в каучуке до амидной группы в присутствии щелочи [17–19]. Амидные группы могут взаимодействовать с ангидридными группами, привитыми к ПП с образованием привитого сополимера ПП с СКН. Изучено влияние синтезированного компатибилизатора на коллоидную структуру динамического термоэластопласта, представляющего собой полипропиленовую матрицу, в которой диспергированы частицы вулканизованного СКН. Показано, что введение компатибилизатора в 6 раз снижает размер дисперсной фазы, что свидетельствует о поверхностно-активных свойствах синтезированного сополимера. На основании проведенных исследований автору удалось разработать маслостойкий динамический термоэластопласт. В качестве термопластичных полиолефинов использовали ПЭНП и ПП. Вулканизацию полимерных смесей осуществляли с помощью пероксида дикумила. Представлены результаты исследования влияния концентрации бутадиен-нитрильного каучука на разрушающее напряжение и предел текучести при растяжении для смесей ПП + СКН и ПЭНП + СКН, а также для динамически вулканизованных эластопластов [19].

Разными авторами были получены ДВЭП одного состава, но с отличающимися свойствами и с характерным повышенным разбросом физико-механических показателей [20, 21], что указывает на существенное влияние условий получения и типа полимеров на формирование структуры и свойств ДВЭП. Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию условий получения, типа смесительного оборудования на свойства и структуру ДВЭП. Хотя известно, что, наряду с рецептурными факторами, режим смешения и переработки, тип смесительного оборудования являются одними из основных факторов, влияющих на формирование структуры и свойств механических смесей полимеров, в частности, на основе композиции эластомер–пластик. Для получения ДВЭП с более стабильными свойствами рекомендуется вторичная переработка материала в смесительном аппарате при температуре выше $T_{пл}$ или $T_{ст}$ термопласта с последующим гранулированием [21].

Перспективным направлением разработки новых материалов является создание композиционных материалов, которые сочетают в себе как свойства отдельных полимерных компонентов, так и совершенно новые, недостижимые при использовании одного полимера. К большинству современных конструкционных материалов на основе полимерных матриц предъявляют комплекс требований по стойкости к действию масел, физико-механическим, износостойким, теплофизическим и другим характеристикам. В связи с этим при создании композитов необходимо подобрать компоненты, которые оказывают комплексное воздействие на полимерную матрицу, обеспечивая синергический эффект. К числу таких компонентов относятся сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [22]. Для создания композиционной матрицы был выбран недорогой и доступный цис-изопреновый каучук СКИ-3 российского производства в количестве 100 масс. ч., в который вводили модифицированный СВМПЭ в количествах, превышающих общепринятые дозировки, а именно 170 массовых частей, что позволяло позиционировать полученную матрицу (СВМПЭ + СКИ-3) как исследуемый материал на основе СВМПЭ. Применение модифицированного СВМПЭ в высокой дозировке сопровождается значительным увеличением твердости и каркастности изделия, повышается в разы стойкость к истиранию, улучшаются эксплуатационные характеристики за счет формирования на поверхности изделия защитного износостойкого слоя. Благодаря этому отпадает необходимость использования специальных тканей и ручной сборки заготовки, поскольку изготовление деталей из полученного материала производится методом прямого прессования. Соответственно, значительно упрощается технология изготовления манжет, снижается их себестоимость, повышаются эксплуатационные

характеристики. Для получения полноценного композиционного материала в качестве наполнителей применяли малоактивный технический углерод П-803 и активный технический углерод П-324, комбинация которых позволяет получить высокие упругопрочностные характеристики вулканизата. Вулканизирующая группа содержит: неорганический ускоритель вулканизации – окись цинка, органический активатор вулканизации – стеариновую кислоту, основное вулканизирующее вещество – серу, ускорители вулканизации – N,N-дифенилгуанидин (гуанид Ф) и циклогексил-2-бензтиазолсульфенамид (сульфенамид Ц), пластификатор – сложный эфир изеокилового спирта и себаценовой кислоты (ДОС). В качестве антиоксиданта и антиозонанта вводили диафен ФП и ацетонанил Н. Применение разработанного материала возможно в машиностроении, горнодобывающей, нефтегазодобывающей и химической промышленности для изготовления износостойких изделий конструкционного назначения: подшипников, шестерней, дисков, скользящих пластин, рычагов, работающих в широком температурном интервале в условиях интенсивного изнашивания в среде воздуха, минеральных масел, водных эмульсий, слабых растворов кислот и щелочей [22].

Получен триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты взаимодействием ранее синтезированного 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с алкиловыми эфирами сульфоимида той же кислоты. Состав и структура синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. Полученный продукт был использован в качестве отвердителя-пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Процесс отверждения композиции был изучен методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. По полученным данным было выявлено, что синтезированный триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20, но отверждает ее в жестком температурном режиме. Показано, что при введении в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 температура отверждения композиции снижается, а значения ее термических и физико-механических характеристик повышаются. Установлено, что триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты является эффективным отвердителем-пластификатором эпоксидной смолы ЭД-20 [23].

Для придания антибактериальных свойств композиционным материалам на основе акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика в качестве добавки был использован олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты в количестве 0,5–1,0 масс. % [24]. Было обнаружено, что добавки практически не оказывают влияния на физико-механические свойства композиционных материалов, но приводят к относительному улучшению теплофизических показателей и появлению антибактериальных свойств. Изучены антибактериальные свойства и определены возможности применения полученных композиционных материалов. В качестве тест-культуры использовали такие микроорганизмы, как *Aspergillus niger*, *A. ochraceus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *Foxysporium*. Установлено, что исследуемые композиционные материалы обладают как бактерицидными, так и фунгицидными свойствами. Фунгицидные свойства полученных новых антибактериальных композиционных материалов позволяют использовать их в производстве изделий, устойчивых к грибковому влиянию.

В работе [25] приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации минеральных наполнителей и моторного масла на износостойкость и коэффициент трения композитов на основе полиолефинов. В качестве минералов использовали клиноптилолит, глину, дисульфид молибдена и графит. Для всесторонней интерпретации структуры, свойств и триботехнических характеристик нанокомпозитов на основе полиолефинов в качестве полимерной основы использовали ПЭНП, блок-сополимер этилена с пропиленом (БЭП), ПП, ПЭВП. Установлено, что введение наноглины и моторного масла в состав композитов на основе полиолефинов приводит к довольно серьезным изменениям их физико-механических свойств и коэффициента трения. Как и следовало ожидать, сравнительно лучшими показателями по коэффициенту трения являются образцы маслonaполненных нанокомпозитов. Есть основа-

ние полагать, что в процессе трения в зоне контакта из состава частиц наполнителя постоянно выделяется масло, что естественным образом сказывается на существенном снижении трения и износа материала [26].

Основной целью наполнения полимеров является не только улучшение некоторых свойств композитов, но и снижение себестоимости материала. В большинстве случаев введение наполнителя приводит к некоторому ухудшению реологических свойств, связанному с увеличением вязкости расплава. При этом максимальная степень наполнения полимеров лимитируется вязкостью расплава и не превышает 40% масс. В этом случае наблюдается затруднение процесса переработки композитных материалов. Свойства композитов определяются совместным действием ряда таких факторов, как природа термопласта и наполнителя, размер и форма частиц наполнителя и его концентрация [27–29]. Природа полимера и наполнителя в первую очередь определяет их технологическую совместимость при формировании композиционного материала. Если полимер и наполнитель плохо совмещаются, то тогда полученные на их основе изделия будут иметь низкие физико-механические свойства. Объясняется это тем, что приложение нагрузки приведет к разрушению адгезионной связи, выражающейся в отделении матрицы от поверхности частицы. При высокой адгезионной связи полимер–наполнитель возможно получение композитов с высокими физико-механическими свойствами [29].

Модификация полипропилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полипропилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями. Введение в полипропилен даже небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно изменить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [30, 31]. Использование наночастиц металлов d-валентности (цинк, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и опто-электронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [32].

Исследовано влияние добавок металлосодержащих нанонаполнителей на особенности физико-механических, реологических, теплофизических и термических свойств композитов на основе изотактического ПП. Установлено, что введение в состав композиции 0,5–1,0 мас.ч. наночастиц приводит к некоторому росту показателя прочности – от 21,6 до 32,3 МПа [33]. Увеличение концентрации наночастиц более 1,0 мас.ч. ведет к снижению прочности композита (20,8 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Повышение концентрации наночастиц приводит к снижению величины деформации при разрыве композита, что, по-видимому, связано с блокированием подвижности сегментов полимера наночастицами на наноуровне. Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП нанонаполнителя приводит к сохранению показателя теплостойкости на уровне 145°C. Исследование показателя текучести расплава (ПТР) показало, что увеличение содержания наночастиц (1–3 мас.ч.) способствует увеличению ПТР до 17,7 (1 мас.ч.) и 27,2 г/10 мин (3 мас.ч.), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением и экструзии [33].

В статье [34] представлены данные по оценке реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в терминах обобщенных параметров дисперсной структуры. Впервые приведены зависимости потерь давления при литье под давлением тонкостенных изделий из ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры: разбавленные, низконаполненные, средненаполненные и высоконаполненные системы. Установлено, что для получения ДНПКМ на основе термопластов с хорошей перерабатываемостью и изделий с высокой прочностью следует создавать материалы с типом средненаполненной

структуры (СНС-1) и обобщенным параметром $\Theta \approx 0,5\text{--}0,6$ обд. Приведен алгоритм, позволяющий рассчитывать содержание дисперсного наполнителя с известными основными характеристиками для обеспечения заданного типа структуры ДНПКМ. В основу проектирования литьевых композиционных полимерных материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью положены основные физико-химические закономерности структурообразования в ДНПКМ. Выбор исходных компонентов, параметры, тип дисперсной структуры и состав определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ. Последние работы по разработке моделей, классификации по структурному принципу, расчету составов ДНПКМ, а также проведенный комплекс исследований по реологическим свойствам наполненных полимеров и описание их в рамках обобщенных и приведенных параметров структуры позволяют предложить алгоритм проектирования составов литьевых материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью [34–37].

Разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации [38]. Предложен концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящих в обеспечении параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации преобладающего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки. Осуществлено апробирование концепта при разработке нанокомпозитов на основе полимерных матриц промышленного производства, превосходящих аналоги по параметрам служебных характеристик [38].

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов цинка, стабилизированных полимерной матрицей маленинизированного полиэтилена высокого давления, на особенности структуры и свойств металлосодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенфазового (РФА) анализов [39, 40]. Используемые в работе металлосодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, ПЭ и МПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителя (0,3–0,5 масс. %), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, способствующей улучшению физико-механических, реологических и термических свойств полученного нанокомпозита [41, 42].

В работе [43] исследовано поведение коллоидного диоксида кремния в композиции со стирол/бутилакрилатным олигомером, прививаемым к термопластичному полиамидному адгезиву. Представляется возможным получение разветвленной структуры связующего, в результате которого обеспечиваются условия для проникновения боковых ответвлений в капиллярно-поровую структуру армирующего волокнистого компонента. Сопоставлены варианты дезагрегации SiO_2 в результате применения ультразвуковой обработки и механоактивации в процессе воздействия высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации. В экспериментах использованы методы динамического светового рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа и текстильного материаловедения для оценки упруго-деформационных свойств дублированных пакетов. Совокупность взаимодополняющих результатов подтверждает, что совместная механоактивация водной дисперсии олигоакрилата и кремнезема вызывает разрушение наносфер диоксида кремния и образование гибридного олиголимер-неорганического аддукта. В отличие от кратковременных эффектов ультра-

звукового диспергирования SiO_2 , совместная механоактивация компонентов решает задачи предупреждения агрегации наночастиц, способствующей равномерному распределению упрочняющего наполнителя в композите. При подборе олигоакрилата учитываются специфические особенности производства, разделение стадий предварительного скрепления пакета материалов с помощью термопластичного адгезива. Получение гибридного аддукта механоактивации обеспечивает оптимальное соотношение размера частиц для рационального распределения фракций в межнитяных, межволоконных и внутриволоконных пространствах текстильной основы. Контролируемое на термограммах ДСК смещение пиков фазовых переходов и химических превращений в системе с нанодисперсным SiO_2 согласовано с температурными режимами последовательных стадий технологического процесса. Продемонстрированы возможности регулируемого изменения свойств формообразующих композиционных материалов и снижения материалоемкости продукции, за счет прививки модифицированного олигоакрилата с варьируемым содержанием диоксида кремния.

В работе [44] исследовано влияние серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Установлено, что модификация СВМПЭ данными наполнителями приводит к существенному повышению деформационно-прочностных характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ). Проведены структурные исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа СВМПЭ и ПКМ на его основе. Показано, что модификация СВМПЭ этими наполнителями приводит к трансформации надмолекулярной структуры из сферолитной в фибриллярную, зафиксировано снижение степени кристалличности композитов. Результаты исследования термодинамических характеристик ПКМ методом дифференциально-сканирующей калориметрии свидетельствуют о снижении степени кристалличности. Методом ИК-спектроскопии показано, что использование дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола в качестве наполнителей СВМПЭ способствует образованию новых кислородсодержащих функциональных групп, интенсифицирующих взаимодействие наполнителей с макромолекулами СВМПЭ.

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей (НН), содержащих наночастицы (НЧ) оксида меди, стабилизированные полимерной матрицей маленинизированного полиэтилена (МПЭ), на некоторые свойства нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокого давления (ПЭ) методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с ангидридными группами МПЭ. Показано, что нанокомпозиты на основе ПП/ПЭ/НН можно перерабатывать как методом пресования, так и методами литья под давлением и экструзии [44].

Исследовано влияние добавок алюминия (массовой доли) на физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [45]. Рассмотрены такие свойства металлонаполненных композитов, как разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости на изгиб, показатель текучести расплава и теплостойкость. Введение алюминия в состав ПЭНП способствует монотонному возрастанию разрушающего напряжения и модуля упругости на изгиб. При введении алюминия в состав ПЭВП, наоборот, наблюдается закономерное снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения композитов. Показано, что при использовании компатибилизатора, представляющего собой модифицированный малеиновым ангидридом полиэтилен, наблюдается значительное повышение величины разрушающего напряжения композитов на основе ПЭВП и ПЭНП. Приведено схематическое изображение структуры композитов с интерпретацией вероятного механизма упрочнения материала в присутствии компатибилизатора. Показано, что степень кристалличности исходного полиэтилена оказывает существенное влияние на эффект упрочнения композитов. Проведен электронно-микроскопический анализ структуры наполненного композита с компатибилизатором и без него. Пока-

зано, что в присутствии компатибилизатора частицы алюминия находятся в объеме полимерной матрицы, то есть не находятся в изолированном состоянии. Предполагается, что свободные от малеинового ангидрида макроцепи ПЭВП принимают участие в формировании кристаллических образований, а небольшие участки макроsegmentов, содержащих полярные группы, концентрируются преимущественно в аморфных областях и в дефектах кристаллических структур в виде проходных цепей. Концентрирование полярных макроsegmentов ПЭМА в узком аморфном пространстве ПЭВП благоприятно сказывается на увеличении адгезионных сил взаимодействия на поверхности частиц алюминия, что способствовало сохранению разрушающего напряжения в широком интервале концентраций алюминия на достаточно высоком уровне [45].

Для смесей несовместимых полимерных материалов известно такое интересное и практически значимое явление, как концентрирование твердых частиц наполнителя в межфазной области [46]. Его использование позволяет получить электропроводящие полимерные материалы при очень низкой концентрации наполнителя. Концентрирование высокодисперсных частиц на границе раздела может в несколько раз повысить прочность смесей несовместимых полимеров [47–49]. Однако, несмотря на большое число работ в этой области, причины проявления такой закономерности не ясны. Это затрудняет использование данного явления для практических целей, что вызывает необходимость ее дальнейшего изучения. Для смесей полимеров имеется ряд экспериментальных фактов, которые невозможно объяснить только с позиции энергетической выгодности нахождения твердых частиц наполнителя на границе раздела между полимерами. К ним относятся следующие факты [46]: 1) влияние последовательности смешения компонентов системы на наличие описываемого явления, в системах из низкомолекулярных жидкостей такого влияния нет; 2) исчезновение явления при значительном повышении вязкости одного или обоих компонентов [50]. Наиболее простым способом оценки равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице является определение электросопротивления смеси, наполненной такими электропроводящими частицами, как графит и технический углерод (ТУ). В основу косвенной оценки изменения концентрации наполнителя на границе были положены следующие соображения [50]: если концентрация наполнителя в обеих полимерных фазах намного меньше порога его перколяции, то смесь не может проводить электрический ток. Но, если в такой смеси часть электропроводящего наполнителя переместится на границу раздела фаз и его концентрация превысит порог перколяции, то смесь начнет проводить ток. При этом чем выше концентрация наполнителя, тем выше электропроводность полимерного композита. Процесс переноса частиц наполнителя из объема полимерной фазы на границу происходит исключительно под действием деформации сдвига. Возможность накопления наночастиц на границе определяется не только термодинамической выгодностью этого процесса, но и параметрами процесса смешения.

Метод термомеханических исследований позволяет в зависимости от температуры четко фиксировать фазовые переходы и все возможные изменения в процессе деформации полимерных композитов. Полученные данные могут позволить в определенной степени прогнозировать температурный режим процесса переработки полимерных композитных материалов [51]. Результаты исследования термомеханических кривых для композитов на основе ПЭНП и меди показали, что фазовый переход первого рода происходит в узком температурном интервале. Так, например, температура размягчения композитов изменялась в следующей последовательности: исходный ПЭНП – 107°C; у медьсодержащих – 0,5% масс. – 110°C; 1,0% масс. – 114°C; 5,0% масс. – 118°C; 10% масс. – 115°C; 20% масс. – 111°C и 30% масс. – 109°C. Из сопоставительного анализа этих данных следует, что концентрация меди оказывает заметное влияние на фазовый переход первого рода или температуру размягчения композитов. Максимальное значение температуры размягчения образцов имеют композиты на основе ПЭНП + 5,0% масс. меди. При дальнейшем увеличении концентрации меди наблюдается тенденция к снижению температуры размягчения композитов. По всей видимости, это может быть обусловлено тем, что с увеличением концентрации меди наблюдается закономерное

повышение теплопроводности медьсодержащих композитов. Это обстоятельство способствует более быстрому и равномерному распределению температурного поля по всему объему образца и, как следствие, размягчению композита при сравнительно низкой температуре. И действительно, нами было установлено, что по мере увеличения концентрации меди в составе ПЭНП теплопроводность композитов существенно возрастает: исходный ПЭНП – 0,38; 0,5% масс. меди – 0,54; 5,0% масс. меди – 0,85; 10% масс. меди – 1,92; 20% масс. меди – 2,22; 30% масс. меди – 3,41 Вт/м·К. При достижении 2 мм деформации композитов максимальный температурный интервал в области вязкотекучего состояния изменялся в пределах 119–130°C [51].

Нами экспериментально было найдено, что при введении 2,0% масс. модифицированного малеиновым ангидридом полиэтилена (ПЭМА) в состав композита ПЭНП + медь достигается наибольший эффект в улучшении свойств нанокompозитов [51]. Роль компатибилизатора проявляется не только в улучшении смешиваемости и технологической совместимости компонентов смеси, но и в способности влиять на процессы зародышеобразования в расплаве полимерной матрицы. В результате горячего вальцевания компонентов смеси и одновременного воздействия тепловых и сдвиговых напряжений не исключалась вероятность частичного окисления полимерной матрицы и возникновения макрорадикалов, способных рекомбинировать между собой с образованием сравнительно небольшого числа межцепных мостиков или же выступать во взаимодействие с малеиновым ангидридом [45, 51, 52].

В Азербайджанской Республике в поселке Балаханы г. Баку на предприятии ОАО «Темиз Шехер» производят утилизацию бытовых отходов по современной технологии, в результате чего ежедневно вырабатывается сотни тонн термозолы в виде грубодисперсного порошка [53]. Проведенные нами исследования показали, что при использовании термозолы в качестве наполнителя полиэтилена различных типов представляется возможным получить композиты с высокими физико-механическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками. Высокая технологичность материала обеспечивалась за счет улучшения текучести расплава в присутствии наночастиц термозолы. Использование термозолы в качестве наполнителя полиэтиленов различных типов позволили поднять качество полимерных композитных материалов на еще более высокий уровень [53]. В работе показано, что наряду с существенным улучшением основных физико-механических и теплофизических свойств обеспечивается удовлетворительная перерабатываемость нанокompозитов, даже при больших содержаниях наполнителя. Приводятся результаты исследования влияния концентрации серы на технологические параметры процесса реакционной экструзии. Можно заметить, что с увеличением концентрации серы наблюдается тенденция к увеличению температурного режима в материальном цилиндре. При этом уменьшается число оборотов шнека и повышается давление экструзии. В результате серной вулканизации повышение давления экструзии можно интерпретировать увеличением вязкости расплава нанокompозита. При этом уменьшение числа оборотов шнека однозначно будет сказываться на некотором снижении производительности экструзионного оборудования. Исследовано влияние технологического режима экструзии на основные физико-механические свойства нанокompозитов. В связи с чем на экструдере использовали плоскощелевую формующую головку для получения листового изделия толщиной 1,5 мм и шириной 150 мм. Предстояло выяснить, как меняется разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов, вырубленных вдоль и поперек листового материала. В частности, установлено, что по мере увеличения концентрации ТЗ в составе ПЭВП образцы, расположенные вдоль экструзии листового материала, характеризуются более высокими значениями разрушающего напряжения и низким относительным удлинением в сравнении с образцами, вырубленными поперек. Кроме того, максимальное значение разрушающего напряжения наблюдается у нанокompозитов с 5,0% масс. содержанием ТЗ [53, 54].

Таким образом, можно констатировать, что в полимерном материаловедении нанокompозиты открывают новые возможности широкого их применения в различных областях промышленности. Исследование фазовых превращений и их особенностей в процессе

формирования комплекса свойств нанокompозитов позволяют получить довольно емкое представление о процессах, происходящих в их гетерогенной надмолекулярной структуре. Становится очевидным роль наночастиц в процессе формирования гетерогенных центров зародышеобразования, влияющих в целом на основные физико-механические свойства нанокompозитов.

Литература

- Ашуров Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами, 2016. Ташкент: «Фан». АН Узбекистан. 183 с.
- Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация наполненного полипропилена. // Пластмассы. 2009. №1. С. 43–46.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющуюся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. № 3(7). С. 27–35.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. // Пластические массы, Москва, 2016, №1–2, с. 49–57.
- Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н. и др. Нанокompозиты на полимерной основе. // Вестник инженерной академии Украины, 2013, №3–4, с. 202–205.
- Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства/ С.И. Вольфсон// – М.: Наука, 2004. – 170 с.
- Вольфсон С.И. Термоэластопласты- конструкционные материалы нового поколения. // Химия и бизнес. 2001, №1, с. 30–40.
- Вольфсон С.И. Структура, свойства, применение динамических термоэластопластов – конструкционных материалов нового поколения // Вести Казанского технологического университета. 2001, спец выпуск. С.26–46.
- Волков В.И., Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Влияние метода получения смесевых термопластичных эластомеров на их структуру и свойства. // Композиционные материалы в авиации и народном хозяйстве. Казань, 2000, с. 35–40.
- Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013, 152 с.
- Компаниец Л.В., Ерина Н.А., Чепель Л.М., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. Закономерности деформирования смесевых термопластичных эластомеров на основе полипропилена и этилен-пропилендиенового каучука // ВМС 1997, серия А, т.39, №7.
- Холден Д., Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты // Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б. Л. Смирнова – СПб.: Профессия, 2011. – 720 стр., ил.
- Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А., Вахитов И.И. Способы получения термопластичных вулканизатов на основе смеси каучуков и полипропилена. // Вестник казанского технологического университета. – 2015. Т.18, №14, С. 90–92.
- Kakhramanov N.T., Huseynova Z.N., Osipchik V.S., Kurbanova R.V., Arzumanova N.B. Reaction extrusion of dynamic elastoplasts on the basis of polyolefines and butadien-nitril rubber. // Azerbaijan chemical journal, 2019, №1, p. 65–71.
- Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена, // Вестник казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
- Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Гасанова А.А., Мустафеева Ф.А., Аллахвердиева Х.В. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов и бутадиеннитрильного каучука. // Химические проблемы, 2018, №3(16), с. 420–428.
- Карпов А.Г. автореферат дисс. «Маслостойкий динамический термоэластопласт на основе СКН и ПП», к.т.н., Казань, 2008.
- Карпов А.Г., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Влияние привитого сополимера на межфазное взаимодействие в смеси полипропилен – нитрильный каучук. // Вести. Каз. технол. ун-та, 2008, № 4, с. 72–76.
- Карпов А.Г. Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения. // Вестн. Каз. технол. ун-та., 2008, №5, с. 124–129.
- Стойкость термопластичной резины «Сантопрен» к воздействию жидкостей. // Технический бюллетень фирмы Monsanto, 1985. – 24 с.
- O'Konnor I.E. World market TPV. // European Rubber Journal. 1996, v. 179, №9, p. 32–34.
- Попова О.Е., Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Турушев А.В. Композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомера для уплотнений гидравлических устройств. // Пластические массы, 2020, №11–12, с. 48–50.
- Асланова Э.Т. Эпоксидная композиция на основе триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. // Перспективные материалы, 2020, №6, с. 58–63.
- Расулзаде Н.Ш., Аббасова Л.Ш., Мамедов Б.А., Мурадов П.З., Бахшалиева К.Ф. Получение и исследование антибактериальных композиционных материалов на основе АБС и олигоэтиленового эфира салициловой кислоты. // Перспективные материалы, 2020, №8, с.59–64.
- Кахраманов Н.Т., Осипчик В.С., Касумова Г.Ш., Гаджиева Р.Ш. Износостойкие полимерные материалы. Структура и свойства. // Пластические массы, Москва. 2017, №11–12, с. 8–15.
- Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р., Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена. // Вестник казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
- Шитов Д.Ю. Автореф. дисс. Разработка наномодифицированных полиолефинов. М., 1985.
- Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С. Композитные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. Пластические массы, 2013, №2, с. 29–33.
- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю. Химические реакции полимеров, некоторые принципы современной классификации. Пластические массы, 2014, №1–2, с. 10–18.
- Систер В.С., Иванникова Е.А., Ломакин С.М. Сравнительный анализ термостабильности полимерных нанокompозитов на основе полипропилена. // Наноматериалы и нанотехнологии, 2012, №3, с. 13.
- Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. International Journal of Materials and Product Technology, 2005, v. 23, no. 1–2, p. 2–25.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
- Курбанова Н.И., Алимирзоева Н.А., Гусейнова З.Н., Ищенко Н.Я., Алыев А.Т., Гулиева Т.М., Рагимова С.К. Металлосодержащие нанокompозиты на основе изотактического полипропилена. // Пластические массы. 2020, №1–2, с. 23–25.
- Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью. // Пластические массы, 2021, №5–6, с. 10–12.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. 2019. – №3, С. 37.
- Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу. // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. – №1, С. 8.
- Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020, №1–2, с. 4–7.
- Авдейчик С.В., Гольдаде В.А., Струк В.А., Антонов А.С., Лесун А.Н. Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокompозитов. // Пластические массы, 2021, №5–6, с. 13–17.
- Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена высокого давления с металлосодержащими нанонаполнителями. // Пластические массы. 2020, №5–6, с. 12–14.

40. Kurbanova N.I., Aliyev A.T., Guliyeva T.M., Ragimova C.K., Ahmadbekova C.F., Ishenko N.Y., Nurullayeva D.R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix. //PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgia, 2018, Tbilisi, p. 59.
41. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Свойства композитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления с медьсодержащими нанонаполнителями. // Перспективные материалы, 2020, №9, с. 59–64.
42. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Gadzhieva R.Sh. Kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on clinoptilolite and copolymer of ethylene with hexen.// Inorganic Materials: Applied Research, 2021, v. 12, No.1, p. 13–16.
43. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л., Калинин Е.Н. Модифицирование межфазного слоя армированных полимерных композитов нанодисперсным диоксидом кремния. // Перспективные материалы, 2021, №4, с. 37–55.
44. Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Васильева А.А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензтиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена. //Перспективные материалы, 2020, №1, с. 43–53.
45. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Исмаилов И.А. Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена различных типов и алюминия. // Перспективные материалы, 2020, №10, с. 48–55.
46. Заикин А.Е., Ахметов А.Р., Центровский Т.М. Кинетические аспекты концентрирования твердых наночастиц. // Пластические массы, 2019, №1–2, с. 13–17.
47. Bai L., He S., Fruehwirth J.W., Stein A., Macosko C.W., Cheng X. Localizing graphene at the interface of cocontinuous polymer blends: Morphology, rheology, and conductivity of cocontinuous conductive polymer composites// J. Rheology 2017. V. 61, 14. P. 575–587.
48. Zhang Q., Wang J., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends //Soft Matter, 2017. V.13. 18. P. 3431–3439.
49. Mallick S., Kar P., Khatua B.B. Morphology and Properties of Nylon 6 and High Density Polyethylene Blends in Presence of Nanoclay and PE-g-MA //J. Appl. Polym. Sci. 2012. V.123. 13. P. 1801–1811.
50. Zaikin A.E., Bobrov G.B. Compatibilization of Blends of Incompatible Polymers via Filling //Polymer Science, Ser. A. 2012. V.54. 18. P.651657.
51. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Абдалова С.Р. Термдеформационные свойства металлополимерных композитов на основе полиэтилена низкой плотности и меди. // Материаловедение, 2021, №5, с. 36–41.
52. Майникова Н.Ф., Ярмизина А.Ю., Трофимов Д.В., Костромина Н.В., Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена.//Пластические массы, 2020, №3–4, с. 23–25.
53. Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Гулиев А.Д. Технологические особенности реакционной экструзии нанокompозитов на основе термозолы и полиэтилена различных типов.// «Химическая технология», 2021, т.22, №5, с. 223–230.
54. Кахраманов Н.Т., Мамедли У.М., Гасанова А.А., Мустафеева Ф.А., Гаджиева Р.Ш., Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Изотермы кристаллизации нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов. // Пластические массы, 2019, №9–10, с. 49–51.