

2022

3-4

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ



МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

Юбилей			
◇ 90-летие кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.	3	Сырье и вспомогательные материалы	
Структура и свойства		◇ Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. <i>Д.А. Трофимов, А.Д. Бресская, С.И. Шалгунов, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	34
◇ Термостойкие связующие на основе олигомерных органосилсесквиоксанов. <i>В.В. Киреев, Ю.В. Биличенко, Н.С. Бредов</i>	5	◇ Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок. <i>Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев, В.Г. Ксенофонтов, М.С. Самсонова</i>	38
◇ Влияние степени кристалличности на модуль упругости в высокоэластическом состоянии полимеров. <i>А.А. Аскадский, Т.А. Мацевич</i>	11	Переработка	
◇ Формирование полимерно-мономерных частиц и их распределение по размерам в процессе гетерофазной полимеризации в присутствии кремнийорганического ПАВ, нерастворимого в воде. <i>И.А. Грицкова, Е.В. Анохин, А.А. Ежова, Н.Е. Артамонова, С.Н. Чвалун, М.М. Ильин, В.Г. Лахтин, А.И. Львовский, И.И. Крайник, Г.А. Романенко, С.А. Гусев</i>	16	◇ Рециклинг полимерных материалов с использованием этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола. <i>И.Е. Мжачих, Н.В. Костромина, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова</i>	43
◇ Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах. <i>К.И. Харламова, Е.Р. Дергунова, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	21	◇ Исследование способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата. <i>К.А. Киришанов, Р.В. Томс, А.Ю. Гервальд</i>	46
◇ Исследования термических характеристик полифениленсульфидов. <i>Е.В. Калугина, В.В. Битт, А.В. Саморядов, Ю.Г. Паришков</i>	25	Применение	
Синтез и технология		◇ Карбоксильные производные фосфазенов как модификаторы полимерных стоматологических материалов. <i>Е.М. Чистяков, В.В. Масленникова, П.А. Юдаев, В.П. Чуев, Б.В. Клюкин, В.Ф. Посохова</i>	50
◇ Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов. <i>Ю.В. Биличенко, Ву Суан Шон, Фам Ван Тхуан, И.С. Сиротин, В.В. Киреев, В.П. Чуев, Б.В. Клюкин, В.Ф. Посохова</i>	30		

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-
Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н., проф. Э.Р. Бадамшина

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. С.Ю. Хаширова

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 11.05.2022 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/>

90-летие кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

В связи с возрастающими потребностями страны в новом типе материалов – пластмассах, а также с необходимостью подготовки специалистов для их промышленного производства, в 1932 году в недавно образованном Московском химико-технологическом институте имени Д.И. Менделеева (МХТИ) была организована кафедра химической технологии пластических масс (ХТП). Возглавил кафедру выпускник Казанского университета химик-органик Лосев Иван Платонович, имевший к этому времени опыт работы в учебных заведениях Казани и Москвы. Для педагогической и научно-исследовательской работы на кафедре И.П. Лосев пригласил организатора и директора созданного в 1931 году Института пластмасс, талантливого изобретателя Петрова Григория Семеновича – разработчика первой в стране технологии производства пластмассы «Карболит», производство которой было начато при его участии ещё в 1916 году на одноименном заводе в г. Орехово-Зуево.



Иван Платонович Лосев

В предвоенные годы под руководством этих ученых на кафедре ХТП, наряду с подготовкой инженерных кадров, проводились исследования по синтезу и совершенствованию технологии производства феноло-, меламино-, мочевино- и анилиноформальдегидных олигомеров, по поликонденсации альдегидов и ангидридов с многоатомными фенолами.

Много внимания в этот период на кафедре уделялось включению в процессы производства пластмасс промышленных и сельскохозяйственных отходов: лузги, лигнина, сульфитных щелоков и т.п. В конце 30-х годов были разработаны составы искусственных восков для грамзаписи, а также начаты исследования по использованию продуктов превращения фенольных смол в качестве ионообменных материалов.

В 1941 году основной педагогический и научный состав кафедры ХТП во главе с И.П. Лосевым был эвакуирован в г. Коканд, где продолжил учебную работу, а меньшая часть сотрудников, оставшихся в Москве, в 1942 году возобновила деятельность под руководством Г.С. Петрова. Основной упор в работе был сделан на создание пластмасс для оборонной техники, эти исследования были отмечены в 1943 г. Государственной премией.

В 1945 г., после возвращения из эвакуации, основной состав преподавателей был включен в коллектив кафедры ХТП и продолжил работу под руководством Г.С. Петрова, а проф. Лосев И.П. был назначен заведующим кафедрой материалов для защиты кожи и органов дыхания, которая в 1948 г. была преобразована в кафедру технологии высокомолекулярных соединений (ТВМС). С этого времени в МХТИ им. Д.И. Менделеева по близким учебным планам и программам работали две полимерные кафедры.

Научные исследования кафедры ХТП были сосредоточены на поликонденсационных олигомерах и полимерах, а кафедры ТВМС – полимеризационных. В рамках первого направления следует отметить создание модифицированных бутирально-фенольных клеев марки БФ.

Под руководством И.П. Лосева с конца сороковых годов были развернуты широкие исследования в области синтеза термопластов – полиамидов, полимочевины, полиуретанов, поликарбонатов.

Был разработан и внедрен в производство ряд полимерных ионообменных материалов, нашедших применение в промышленности (выделение и очистка тяжелых металлов из промышленных и сточных вод).



Григорий Семёнович Петров

В 1958 г. после смерти Г.С. Петрова заведующим кафедрой ХТП стал член-корр. Академии наук (позже академик) Коршак Василий Владимирович, а кафедрой ТВМС – его ученик профессор Колесников Г.С. В период 1958–1969 гг. обе кафедры работали в тесном сотрудничестве в учебном и научном процессах, что способствовало существенному повышению квалификации выпускаемых специалистов. Характерной особенностью этого периода явилось установление тесного контакта с институтами Академии наук, в частности, Институтом элементоорганических соединений (ИНЭОС), в лабораториях которого постоянно работали студенты и аспиранты обеих кафедр, которые после завершения обучения пополняли ряды научных сотрудников ИНЭОС; не случайно 14 выпускников кафедр ХТП и ТВМС впоследствии стали заведующими лабораториями этого института, а многие десятки – научными сотрудниками.



Василий Владимирович Коршак

После ухода из жизни профессора Колесникова Г.С. обе кафедры воссоединились под руководством В.В. Коршака, продолжая фундаментальные исследования в различных областях химии и технологии высокомолекулярных соединений, в частности, по синтезу полиэфиров, полиамидов, различных типов полигетероариленов, кремний-, бор- и фосфорорганических полимеров. Эти исследования (с постепенным уклоном в сторону элементоорганических олигомеров и полимеров) были продолжены и после избрания в 1988 году заведующим кафедрой пластических масс ее выпускником профессором Киреева Вячеслава Васильевича. Под его руководством был синтезирован ряд новых олигомерных и полимерных фосфазенов, полисилоксанов, полисилоксанфосфазенов, сополимеров силоксанов с виниловыми полимерами.

**Борис Михайлович Прудсков****Вячеслав Васильевич Киреев**

В 2013 году заведующим кафедрой ХТП был избран ее выпускник и ученик В.В. Киреева профессор Прудсков Борис Михайлович, который, к сожалению, скоропостижно скончался в 2014 году, и исполнение обязанностей заведующего кафедрой до настоящего времени осуществляет В.В. Киреев.

К началу 2000-х годов на кафедре сложились два основных направления исследования: 1) синтез фосфазенсодержащих олигомеров, полимеров и композиционных материалов на их основе; 2) синтез и исследование олигомерных и полимерных силоксанов.

В развитие классических работ профессоров Лосева И.П. и Петрова Г.С. в последнее время начаты исследования олиго- и полибензоксазинов на основе доступных и дешевых фенолов, ароматических аминов и параформальдегида.

Наиболее значимые научные работы кафедры, нашедшие практическое применение:

Исследования в области пластических масс, выполненные под руководством проф. Петрова Г.С. в 40–50-е годы, были реализованы в промышленности, например, полимерные материалы оборонного назначения (Гос. премия 1943 г.), клей БФ (Гос. премия 1949 г.), многочисленными композиционными материалами – фенопласты, мипора, текстолиты, литьевые резины, волокниты и другие.

Цикл исследований академика Коршака В.В. в области синтеза и производства новых полимерных материалов удостоен Ленинской премии 1984 года.

Разработка совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом химической технологии первого в мире производства олигомерных фосфазенов и их промышленного использования для экстракционного извлечения тяжелых металлов (номинация на Ленинскую премию 1974 г. – проф. Киреев В.В.).

Разработка и внедрение в клиническую практику новых методов лечения, основанных на сорбции ионитами токсических веществ из крови и других биологических жидкостей (Гос. премия СССР 1979 г. – проф. Лейкин Ю.А.).

Создание и внедрение технологии производства ряда кремнийорганических олигомеров (связующие КО-812, ВКЛ, ГЭКОС и др.) и термостойких негорючих композиционных материалов на их основе (1985–1995 гг. – проф. Киреев В.В., ведущий научный сотрудник Дьяченко Б.И.).

Разработка технологии производства нового поколения полимербетонов и их внедрение в дорожное и промышленное строительство (2000–2010 гг. – проф. Киреев В.В., главный научный сотрудник Рыбалко В.П.).

Создание совместно с ЗАО «ВладМиВа» кремнийорганических олигомерных модификаторов и их внедрение в производство высокоэффективных стоматологических полимерных материалов (2005–2015 гг. – проф. Киреев В.В., проф. Чуев В.П.).

Разработка и внедрение совместно с рядом предприятий промышленной технологии производства каучуков анионной полимеризации (Премия Правительства РФ за 2015 год – проф. Киреев В.В.).

За 90 лет кафедрой подготовлено около 3000 квалифицированных инженеров-технологов, из которых более 500 стали кандидатами, а 96 – докторами наук. Многие выпускники кафедры работали и работают на руководящих должностях в промышленности (более 30 человек), в частности, в различное время директорами Института пластмасс им. Г.С. Петрова были ее выпускники М.С. Акутин, В.А. Попов, В.И. Серенков, В.С. Рабкин, П.С. Иванов,

а более 50 человек стали заведующими кафедрами вузов, начальниками лабораторий и подразделений научных учреждений. Лауреатами Государственных премий СССР и премий Правительства стали 18 человек.

Выпускники кафедры успешно работают за рубежом – в США, Китае, Германии, Польше, Канаде, Ираке, Египте, Сирии, Чехии, Румынии, Испании, Болгарии, Северной Македония, Люксембурге и других странах.

Кафедра ХТП проводит большую учебно-методическую работу в рамках объединения кафедр полимерного профиля вузов страны. С 1996 по 2010 год заведующий кафедрой профессор Киреев В.В. являлся председателем комиссии полимерных специальностей указанного объединения.

С участием кафедры ХТП проводится постоянная работа по разработке и совершенствованию программ и содержания основных курсов, рецензирование учебников и учебных пособий.

За время существования кафедрой издано около 100 учебных изданий. Так, в 1976 г. вышел в свет учебник «Технология пластических масс», написанный под редакцией В.В. Коршака группой преподавателей кафедры с участием ученых ИНЭОС РАН. В 1978 и 1984 годах учебник был переиздан и переведен на иностранные языки.

В 1992 году с грифом Министерства высшего образования был опубликован учебник В.В. Киреева «Высокомолекулярные соединения», переработанный и дополненный вариант которого издан в 2013 году, а затем переиздан дополнительными тиражами в 2015–2022 гг. Только за период 2005–2021 гг. преподавателями кафедры опубликовано 16 учебных пособий (каждое объемом 6–10 печатных листов), из них 9 с грифом УМО и ФУМО.

В настоящее время преподавательский состав кафедры включает 9 человек: 3 профессора, доктора наук, 6 кандидатов наук (5 доцентов), все они являются выпускниками кафедры, 7 из них окончили ее после 2004 года. В учебном процессе на кафедре ХТП используют современные методы исследования: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопию, гель-хроматографию, масс-спектрометрию, термические и реологические методы анализа. Кафедра широко привлекает к научной работе студентов, с участием которых публикует большинство статей в отечественных и зарубежных журналах.

С учетом современных требований кафедра модернизирует существующие курсы и вводит в учебный процесс новые, такие как «Цифровые методы в производстве и переработке полимеров и композитов», «Современные тенденции развития химии и технологии полимеров (катализ, смарт-полимеры, новые методы синтеза, исследования и переработки)».

**Преподаватели кафедры – все ее выпускники (2022 год)**

Редколлегия журнала «Пластические массы» поздравляет коллектив кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева с юбилеем и желает ему дальнейших успехов в учебном процессе и научной работе.

Термостойкие связующие на основе олигомерных органосилсесквиоксанов

Heat-resistant binders based on oligomeric organosilsesquioxanes

В.В. КИРЕЕВ, Ю.В. БИЛИЧЕНКО, Н.С. БРЕДОВ

V.V. KIREEV, YU. V. BILICHENKO, N.S. BREDOV

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

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

Показано влияние фазового состояния реакционной системы и концентрации HCl в процессе гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на состав образующихся олигомеров, их стабильность при хранении и способность к термическому отверждению. Разработан технологический процесс производства и представлена схема опытно-промышленной установки для получения олигометилсесквиоксанов, использованных для изготовления высоконаполненных термо- и огнестойких полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: олигосилсесквиоксан, гидролитическая поликонденсация, метилтрихлорсилан, термостойкость, технологический процесс

The influence of the phase state of the reaction system and the HCl concentration during hydrolytic polycondensation of methyltrichlorosilane on the composition of the formed oligomers, their stability during storage and ability to thermal curing is shown. The technological production process is developed and the scheme of a pilot plant for obtaining oligomethylsilsesquioxanes used for the production of highly filled thermo- and fire-resistant polymer composite materials is presented.

Keywords: oligosilsesquioxane, hydrolytic polycondensation, methyltrichlorosilane, heat resistance, technological process

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-5-10

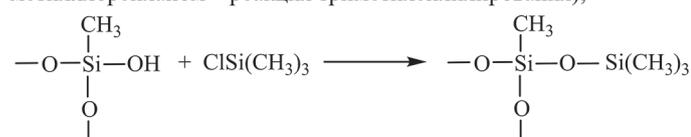
Кремнийорганические термореактивные олигомеры нашли широкое применение в производстве термостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ). Наиболее перспективными среди них представляются олигоорганосилсесквиоксаны (ОССО) общей формулы $(RSiO_{1.5})_n$, где R – одинаковые или различные органические радикалы [1–8].

Основной проблемой синтеза ОССО гидролитической поликонденсацией (ГПК) органотрихлорсиланов или органотриалкоксиланов является высокая склонность образующихся на первой стадии олигомеров к гелеобразованию, как в процессе синтеза, так и при хранении, особенно сильно проявляющаяся в случае ГПК метилтрихлорсилана. Последний является наиболее доступным и дешевым, причем образующиеся из него олигометилсесквиоксаны (ОМССО) при наполнении и отверждении образуют одни из самых термостойких и огнестойких ПКМ.

Однако основная сложность процесса ГПК метилтрихлорсилана (МТХС) заключается в высокой химической активности промежуточных продуктов, которые даже при умеренном нагревании быстро переходят в полимеры трехмерной структуры.

Поэтому для изучения строения промежуточных продуктов ГПК высокоактивных мономеров обычно используют два подхода [9–11]:

1) стабилизацию промежуточных продуктов ГПК за счет взаимодействия их групп >SiOH с триорганохлорсиланом (чаще с триметилхлорсиланом – реакция триметилсилилирования);



2) синтез модельных трехмерных полимеров из циклических «заготовок» с определенным размером цикла [12].

На рис. 1 приведены хроматограммы продуктов триметилсилилирования олигомеров, образующихся в процессе ГПК метилтрихлорсилана в гомогенных и гетерогенных условиях, детали которых представлены в табл. 1 [10, 13].

Если допустить, что в процессе обработки продуктов ГПК триметилхлорсиланом в присутствии акцептора HCl (обычно – пири-

дин) строение их меняется незначительно, то из анализа данных рисунка можно заключить следующее.

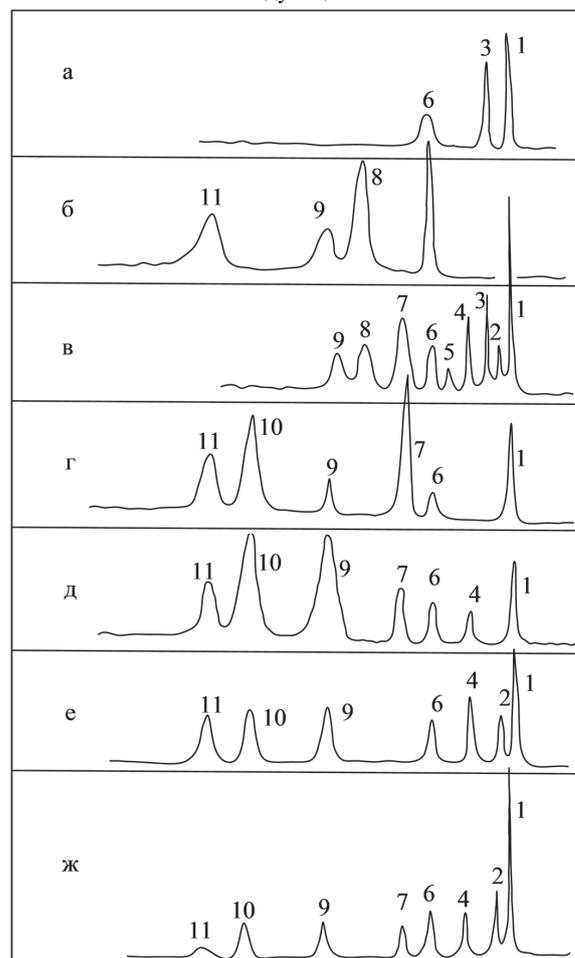


Рис. 1. Хроматограммы триметилсилилированных производных продуктов ГПК метилтрихлорсилана в условиях, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Условия проведения ГПК метилтрихлорсилана при 20°C в ацетоне.

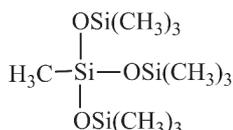
Обозначение продукта ГПК	Вода:МТХС, моль/моль	pH	Время конденсации, мин	Фазовое состояние системы
а	200:1	>1	4	Гетерогенное
б	200:1	>1	1440	Гетерогенное
в	13:1	<1	15	Гомогенное
г*	13:1	<1	15	Гомогенное
д	13:1	<1	15	Гомогенное
е	13:1	<1	20	Гомогенное
ж**	13:1	<1	15	Гетерогенное

* – ГПК при –15°C.

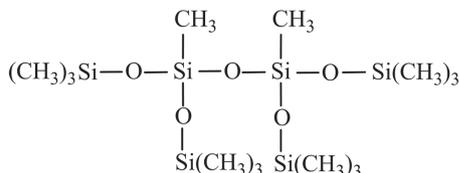
** – ГПК в диэтиловом эфире.

Основным первичным продуктом гидролиза является метилсилантриол $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$, который присутствует в реакционной смеси в первые 15 мин реакции в ощутимых количествах, причем наиболее стабилен он в среде серного эфира.

Пик 1 на рис. 1 относится к триметилсилокси-производному.



Пик 2 на рис. 1 соответствует дисилоксану



Оба эти пика полностью исчезают на хроматограмме продукта реакции в тех же условиях при длительности процесса 24 ч (опыт б, табл. 2).

Специфическим оказывается процесс ГПК метилтрихлорсилана в смеси толуол-ацетон. Если в толуоле с выходом более 80% образуется трехмерный полиметилсилоксан, то по мере возрастания содержания в реакционной смеси ацетона доля геля понижается, и при равномольном и выше соотношении ацетон-толуол образуется практически полностью растворимый олигометилсилесквиоксан (рис. 2).

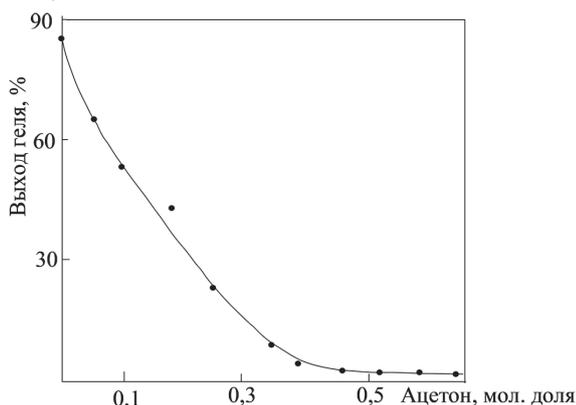


Рис. 2. Зависимость выхода трехмерного полимера при ГПК метилтрихлорсилана от мольной доли ацетона в его смеси с толуолом. Вода:МТХС = 13:1, 20°C.

Сильное разбавление реакционной смеси водой приводит к уменьшению доли первичных продуктов ГПК, в то время как повышение кислотности (рост pH) способствует ее возрастанию.

Общей закономерностью для перечисленных в табл. 1 случаев ГПК метилтрихлорсилана является ее замедление на стадии образования олигомерных продуктов; попытки получить в условиях ГПК более высокомолекулярные соединения приводят к гелеобразованию.

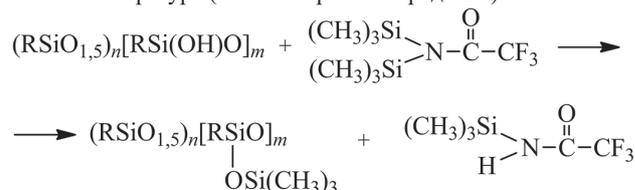
О том, что пик 1 на хроматограмме рис. 1 соответствует продукту триметилсилилирования метилсилантриола, свидетельствует

отсутствие этого пика на хроматограмме олигомера, синтезированного в тех же условиях за 24 ч (табл. 1, опыт б). Понижение pH способствует возрастанию доли олигомеров с более высокой молекулярной массой в условиях гомогенного процесса в течение 15–20 мин. Следует отметить, что каждому пику на хроматограммах рис. 1 могут соответствовать несколько соединений с одинаковой молекулярной массой, но различным строением и содержанием функциональных групп.

Более точно строение промежуточных продуктов удалось установить в случае гидролитической поликонденсации γ -метакрилокси-пропилтриметоксисилана



Образующиеся при этом олигомеры являются более стабильными, но с целью исключения побочных превращений при их идентификации они были подвергнуты триметилсилилированию обработкой N-бис-(триметилсилил)трифторацетамидом при нормальной температуре (R – метакрилокси-радикал).

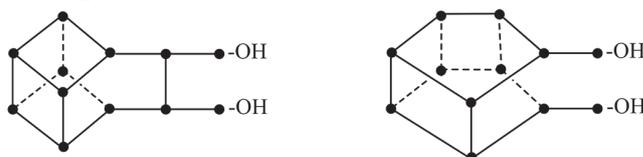


Триметилсилилированные OCCO анализировали методом матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной спектроскопии, результаты которой представлены в табл. 2.

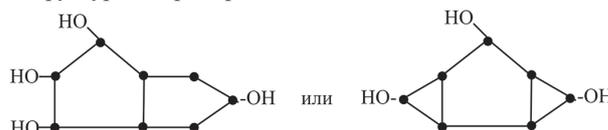
При введении каждой триметилсилильной группы вместо атома водорода в группу Si–OH молекулярная масса молекул силоксана возрастает на $[(73-1) \cdot n]$, где 73 – молекулярная масса группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, а n – число этих групп, введенных в молекулу. Поэтому смещение значений m/z пиков позволяет оценить число силанольных групп в исходном соединении, отвечающем m/z данного пика. На рис. 3 приведены MALDI-TOF масс-спектры продуктов ГПК мономера A-174 и их триметилсилильных производных, а в табл. 2 – отнесение пиков к наиболее вероятным формулам соединений, входящих в состав исходных и триметилсилилированных олигомеров.

Приведенные в табл. 2 формулы соединений содержат только тримерные и, преимущественно, тетрамерные силоксановые циклы. Однако при повышении молекулярной массы олигомеров в их составе возможно появление циклов, содержащих 5 или 6 силоксановых связей как на концах, так и в середине молекул.

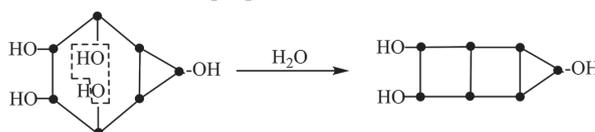
Ниже схематически приведены формулы двух соединений с концевыми четырех- и пятичленными циклическими фрагментами и двумя силанольными группами, имеющие одинаковую расчетную молекулярную массу 2182.



Нельзя исключить наличие в составе продуктов гидролитической поликонденсации соединений с другими 5-членными циклами в структуре, например,



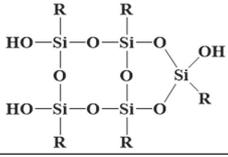
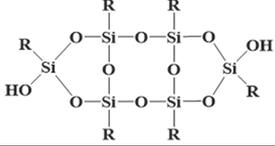
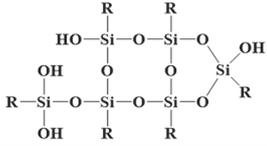
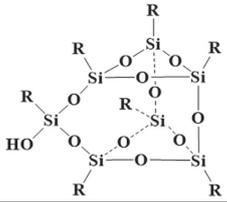
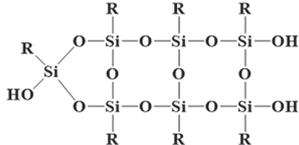
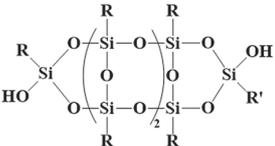
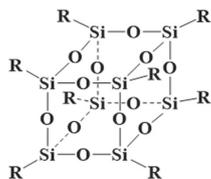
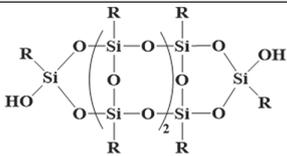
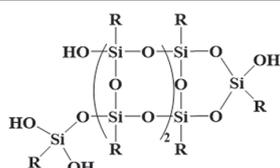
Наличие шестичленных циклов в середине молекул маловероятно из-за очевидного их превращения по схеме



Последнее соединение с тремя силанольными группами и m/z 1280 (Na^+ форма 1303) представлено в табл. 2.

Содержание в составе продуктов ГПК мономера A-174 олигомеров с молекулярной массой более 2000 незначительно (рис. 3).

Таблица 2 Массовые числа и предполагаемые структуры соединений в продуктах ГПК γ -метакрилоксипропилтриэтоксисилана (А-174) и их триметилсилильных производных ($R = -(\text{CH}_2)_3\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$).

Значения m/z		Формула	Значение m/z катионизированной Na^+ формы триметилсилильного производного	Число ОН-групп n
Расчетное значение для исходного соединения	катионизированной Na^+ формы (+23)			
922	945		1161	3
1083	1115		1259	2
1118	1133		1421 1349	4 3*
1262	1285		1357	1
1280	1303		1519 1447	3 2*
1377	1405	 $R' = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – фрагмент, образующийся с выделением метакрилового радикала. Точное расположение R' не установлено	1459	2
1432	1455		1455	0**
1450	1473	 (предшественник кубического октамера)	1617	2
1473	1491		1779	4

* Продукт неполного триметилсилилирования. ** Кубический октациклоксилосан

По аналогии с ГПК мономера А-174 можно предположить, что в составе аналогичных олигомеров, образующихся из МТХС, также будут содержаться соединения, подобные приведенным в табл. 2. Это было подтверждено исследованиями продуктов частичного ацидолиза метил- и фенилтриметоксисиланов методом MALDI-TOF-масс-спектрометрии [15, 16].

Олигомерные силоксаны в составе композиционных материалов при отверждении образуют трехмерную матрицу, свойства которой и всего композита будут зависеть от многих факторов, в первую очередь от того, из каких исходных структурных элементов будет построена матрица и как она взаимодействует с другими компонентами системы.

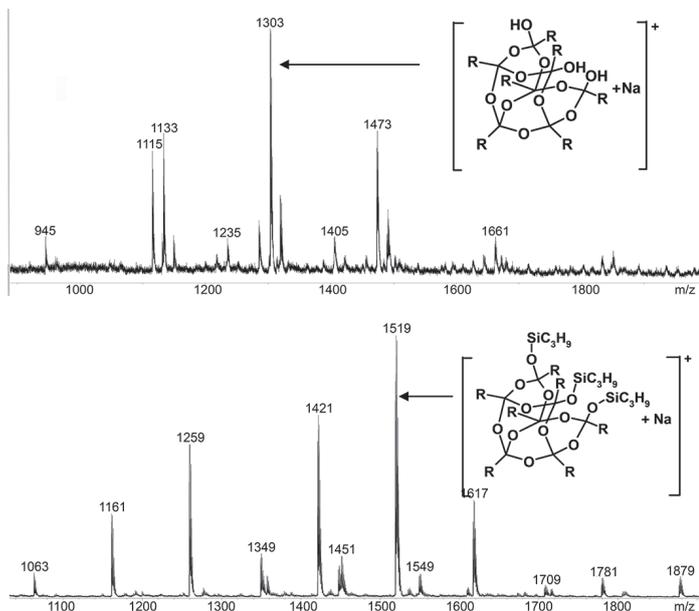


Рис. 3. Фрагменты масс-спектров MALDI олигометакрилоксипропил-силсескви-оксана (верхний спектр) и продукта его триметилсилирования (нижний спектр) [14].

Технологический процесс производства олигометилсилсесквиоксанов непрерывным гидролизом метилтрихлорсилана

С учетом изложенных выше результатов по гидролизу МТХС в различных условиях в основу технологии получения ОМССО были положены следующие предпосылки и допущения:

- двухфазность реакционной системы в виде водной и органической фаз;
- основной процесс полимеробразования протекает в органической фазе, в которую диффундируют из водной фазы постепенно теряющие в ней растворимость первичные продукты гидролиза;
- полимеробразование в органической фазе катализирует находящаяся в водной фазе HCl, образовавшаяся при гидролизе CH₃SiCl₃ или специально добавляемая;
- постоянная площадь контакта фаз, определяющая диффузию олигомеров и HCl в органическую фазу.

Для установления оптимальных условий процесса ГПК метилтрихлорсилана была выбрана модельная двухфазная система, составы водной и органической фаз которой приведены в табл. 3 [9].

Толуол использован в качестве инертного растворителя, и его количество определяется только достижением необходимой концентрации ОМССО в конечном растворе. Роль ацетона, как полагают, связана с регулированием поверхностного натяжения на границе раздела верхней и нижней фаз и диффузией через эту границу HCl (вернее, ионов H₃O⁺), катализирующего дальнейшее полимеробразование в органической фазе. Кроме того, ацетон как термодинамически более «плохой» растворитель (константа термодинамического взаимодействия его с полидиметилсилоксаном $\chi = 1,089$ в сравнении с $\chi = 0,791$ для толуола), вероятно, способствует более благоприятным для внутримолекулярных взаимодействий конформациям растущих молекул ОМССО. На эти взаимодействия может оказывать влияние и образование водородных связей ацетона с олигомером.

Хлористый натрий в воде не воздействует на ход гидролиза и последующей поликонденсации, но способствует более быстрому переходу растворимых в воде первичных метилсиланолов в органическую фазу, являясь, таким образом, специфическим высаливателем.

Для оценки влияния на процесс полимеробразования в органическом слое концентрации HCl в водной фазе была проведена серия модельных экспериментов.

Заранее приготовленный раствор олигометилсилсесквиоксанов (верхний слой) приведенного в табл. 3 состава размещали над водным раствором переменного состава, содержащего различные количества его компонентов (HCl, ацетон, 10%-ный водный раствор NaCl). За процессом полимеробразования следили по увеличению вязкости проб органического раствора. Выдержка органического раствора при постоянной температуре и без перемешивания

моделирует процесс хранения ОМССО до начала самопроизвольного гелеобразования; время гелеобразования τ_f оценивали по общепринятой методике – экстраполяцией значений обратной вязкости на ось абсцисс (время, сутки).

Таблица 3. Состав верхней и нижней фаз после завершения первой стадии процесса – гидролиза CH₃SiCl₃ (Количество исходных веществ: МТХС – 1271 г (1 л), ацетон – 1817 г, толуол – 627 г, вода – 2300 г).

Слой	Компоненты слоев	Количество компонентов в слое, г	Концентрация компонентов в слое, %
Верхний	ОМССО	571*	38
	толуол	627	40
	ацетон	337	22
Нижний	HCl	904*	–
	ацетон	1480	–
	водный 5–10%-ный раствор NaCl	2300	–

* Расчетное количество ОМССО, образовавшееся из 1271 г МТХС составляет 569 г, а HCl – 930 г.

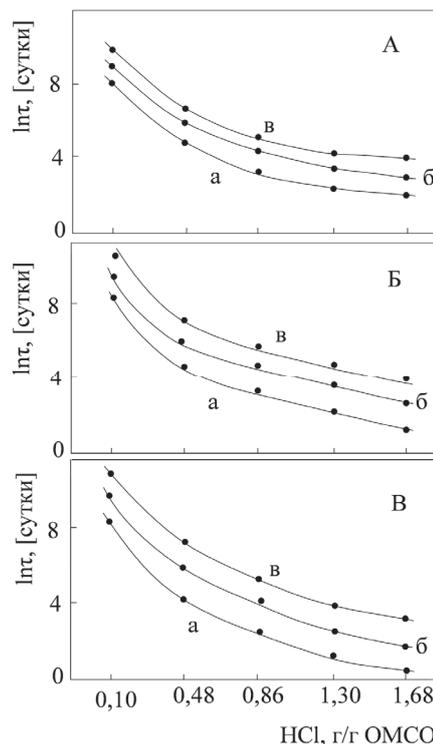


Рис. 4. Зависимость логарифма времени гелеобразования $\ln \tau_f$ от количества HCl в водной фазе. Количество других компонентов в исходной смеси, г/г ОМССО: ацетона 4,7 (А), 2,8 (Б) и 1,0 (В); воды 3,8 (а), 7,8 (б) и 11,8 (в).

Представленные на рис. 4 данные позволяют сделать следующие заключения.

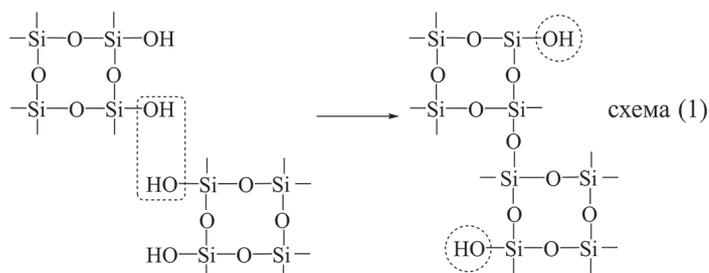
Основным фактором, влияющим на процесс полимеробразования в органическом слое, является концентрация в нем HCl: во всех случаях ее повышение способствует уменьшению времени гелеобразования. Но концентрация HCl связана с количеством воды, используемой для гидролиза: как видно на рис. 4, кривые *б* на всех частях А, Б и В этого рисунка лежат выше кривых *а, б*. Следовательно увеличение количества воды в нижнем слое естественно понижает концентрацию HCl и способствует росту времени гелеобразования τ_f . Однако увеличение количества воды снижает эффективность процесса, в котором значительные объемы занимает инертное вещество, уменьшающее долю конечного продукта.

Здесь дело за выбором: получать малые количества более стабильного ОМССО или большие объемы с меньшим временем гелеобразования τ_f .

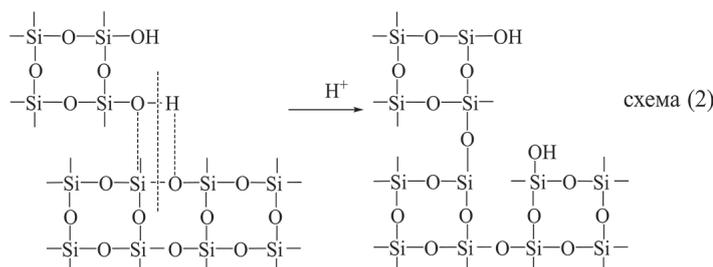
При анализе рис. 4 прослеживается также некоторое влияние ацетона: при уменьшении его количества ниже 2,8 г/г ОМССО время гелеобразования также понижается.

Принципиальным является установление природы химических реакций, протекающих при гелеобразовании в растворе ОМССО. Ранее считали, что ответственна за этот процесс межмолекулярная

поликонденсация остаточных силанольных групп олигометил-силесквиоксанов.



Однако по мере роста размеров молекул в соответствии со схемой (1) остающиеся в них силанольные группы (на схеме они обведены круговым пунктиром) в условиях начинающегося формирования сетки оказываются изолированными, что затрудняет необходимые для их взаимодействия взаимные контакты. Поэтому, вероятнее всего, на завершающих стадиях гелеобразования начинают преобладать катализируемые ионами H_3O^+ процессы межцепного взаимодействия силанольных групп с силоксановыми связями соседних молекул по типу



По обеим схемам происходит увеличение размеров молекул силоксанов, однако в случае схемы (2) не выделяется вода и, следовательно, нет необходимости в контактах силанольных групп, концентрация которых не изменяется или изменяется незначительно.

С использованием полученных результатов была создана опытно-промышленная установка непрерывного гидролиза МТХС, схема которой представлена на рис. 5.

Исходные компоненты – МТХС из мерника 2 с помощью дозирующего насоса Z_1 , смесь толуола и ацетона из мерника 3 (дозатор Z_2) подают в насос-смеситель 4, куда также через дозирующие устройства Z_3 и Z_4 поступают вода и водный раствор NaCl (дозатор Z_3 и Z_4 , соответственно). После смешения реакционная масса через холодильник 5 (съем теплоты реакции гидролиза и теплоты растворения HCl) попадает в циркуляционный контур с кратностью циркуляции от 10 до 50. Через отборник 9 часть реакционной смеси следует в разделитель 6, из которого кислый нижний водный слой идет на нейтрализацию, а верхний – в попеременно работающие аппараты 7

и 8 для отмывки водой раствора ОМССО до нейтральной реакции, далее на осушку и в емкость готовой продукции.

Минимальная мощность приведенной установки, созданной на Данковском химическом заводе, составляла 100 т лака в год. С его использованием в качестве связующего были получены наполненные минеральным наполнителем и рубленым высокомолекулярным стекловолокном композиционные материалы, перерабатываемые литьем под давлением или прессованием.

На рис. 6 представлены фотографии изготовленных из ОМССО защитных изделий, которые выдерживают горящий напалм (температура $1600^\circ C$) без потери механических и радиотехнических свойств. Раствор полученного ОМССО был также использован для производства корпусов высоковольтных переключателей, устойчивых к воздействию электрической дуги.

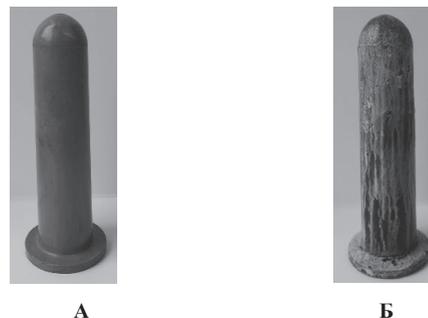


Рис. 6. Фотографии защитных изделий до (А) и после (Б) воздействия горящего напалма.

Литература

1. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 440(1). P. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.006>.
2. Liu L., Zhang W., Yang R. Flame retardant epoxy composites with epoxy-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes // *Polymers for Advanced Technologies*. 2020. V. 31. №9. P. 2058–2074. <https://doi.org/10.1002/pat.4929>.
3. Jothibasu S., Chandramohan A., Kumar A. A., Alagar M. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) reinforced-unsaturated polyester hybrid nanocomposites: Thermal, thermomechanical and morphological properties // *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2018. V. 55(5). P. 433–439. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453264>.
4. Qi Z., Zhang W., He X., Yang R. High-efficiency flame retardancy of epoxy resin composites with perfect T_8 caged phosphorus containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (P-POSSs) // *Composites Science and Technology*. 2016. V. 127. P. 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.026>.

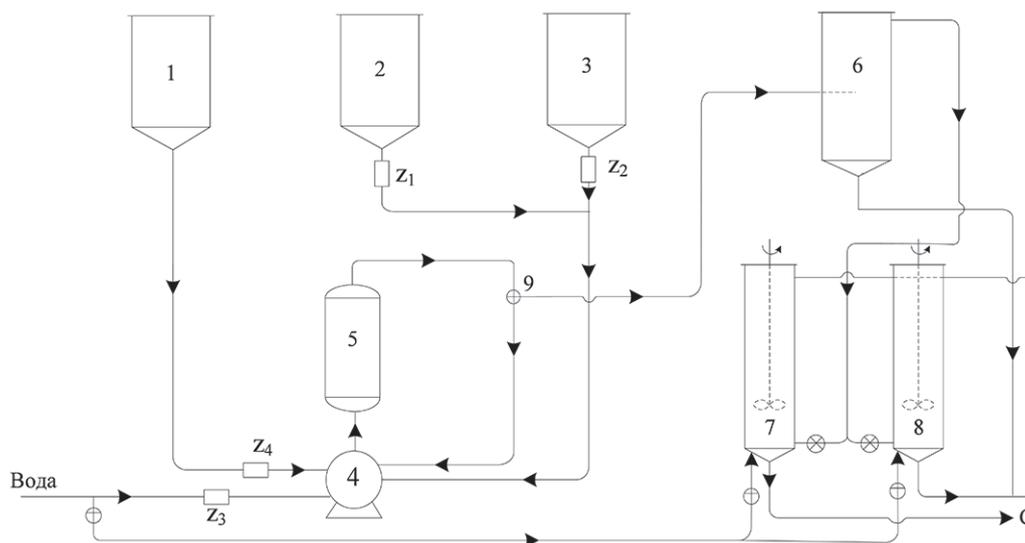


Рис. 5. Схема опытно-промышленной установки получения олигометилсилесквиоксана непрерывным гидролизом CH_3SiCl_3 . Пояснения в тексте.

5. Laine R.M., Roll M.F. Polyhedral phenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2011. V. 44(5). P. 1073–1109. <https://doi.org/10.1021/ma102360t>.
6. Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Habibzadeh S., Jin Y., Xiao H., Zarrintaj P., Saeb M. R. Polyhedral oligomeric silsesquioxane/epoxy coatings: a review // *Surface Innovations*. 2021. V. 9(1). P. 3–16. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00037>.
7. Wang M., Chi H., K.S. J., Wang F. Progress in the synthesis of bifunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane // *Polymers*. 2019. V. 11(12). P. 2098. <https://doi.org/10.3390/polym11122098>.
8. Hoque M. A., Kawakami Y. Synthesis of polysilsesquioxanes with double-decker silsesquioxane repeating units // *Journal of Scientific Research*. 2016. V. 8(2). P. 217–227. <https://doi.org/10.3329/jsr.v8i2.26791>.
9. Kireev V.V. *Advances in chemistry of organosilicon polymers*, Mir Publisher, Moscow. 1986. P. 198–256.
10. Петровнина Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1979.
11. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. Preliminary silylation for the structure determination of oligomeric silsesquioxanes by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2009. V. 15. P. 231–238. <https://doi.org/10.1255/ejms.946>.
12. Соколов Н.Н. *Полиорганосилоксаны*. М.: ВЭИ им. В.И. Ленина. 1962.
13. Киреев В.В., Таланов В.Н. *Химия кремнийорганических полимеров*. М.: МИХМ. 1986. 89 с.
14. Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г., Филатов С.Н. Дери-ватизация силсесквиоксанов для определения структуры методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. №1. С. 25.
15. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Kireev V.V., Borisov R.S., Fedotova T.I., Bilichenko Yu.V. A MALDI mass spectrometry investigation of the composition of the products of the partial acidolysis of MeSi(OMe)₃ // *Polymer Science B*. 2014. V. 56. №1. P. 49–54. <https://doi.org/10.1134/S1560090414010035>.
16. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. Composition and structures of oligosiloxanes forming during the partial acidolysis of PhSi(OMe)₃ // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. №1. P. 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1560090415010078>.

Влияние степени кристалличности на модуль упругости в высокоэластическом состоянии полимеров

Influence of the degree of crystallinity on the elastic modulus in rubbery state of polymers

A.A. АСКАДСКИЙ^{1,2}, Т.А. МАЦЕЕВИЧ²

A.A. ASKADSKII^{1,2}, T.A. MATSEEVICH²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

² Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia

² The Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

andrey@ineos.ac.ru

Изложен подход к описанию и прогнозированию модуля упругости полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Описание проведено на основе обобщенного уравнения, предложенного ранее одним из авторов работы. Уравнение учитывает вклад узлов сетки в упругость эластомеров. Это позволило описать зависимости модуля упругости от концентрации и размеров кристаллитов. Такие зависимости получены для следующих полимеров: полипропилен, полиизопрен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полихлоропрен, полидиметилсилоксан. При одинаковых размерах кристаллитов модули упругости для разных полимеров близки друг другу, но они существенно возрастают при уменьшении объема кристаллитов.

Ключевые слова: модули упругости, кристаллиты, эластомеры, полипропилен, полиизопрен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полихлоропрен, полидиметилсилоксан

An approach to the description and prediction of the elastic modulus of polymers in a rubbery state is presented. The description is based on the generalized equation proposed earlier by one of the authors of the work. The equation takes into account the contribution of cross-linked points to the elasticity of elastomers. This made it possible to describe the dependences of the elastic modulus on the concentration and size of crystallites. Such dependencies were obtained for the following polymers: polypropylene, polyisoprene, polybutadiene, polytetrafluoroethylene, polychloroprene, polydimethylsiloxane. For the same crystallite sizes, the elastic moduli for different polymers are close to each other, but they increase significantly with a decrease in the volume of crystallites.

Keywords: elastic moduli, crystallites, elastomers, polypropylene, polyisoprene, polybutadiene, polytetrafluoroethylene, polychloroprene, polydimethylsiloxane

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-11-15

Влияние кристаллитов на модуль упругости полимеров будем описывать в предположении, что кристаллиты играют роль эффективных узлов сетки (junctions). Обобщенное уравнение для оценки модуля упругости полимеров в высокоэластическом состоянии получено в [1]:

$$E = \frac{3\rho_p RT \left(1 + \frac{\beta}{n}\right)}{M_c}, \quad (1)$$

где ρ_p – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – среднее число повторяющихся звеньев линейной цепи, находящихся в межузловых фрагментах, M_c – молекулярная масса межузловых фрагментов.

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{cr.l.p.}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.u.}}, \quad (2)$$

где $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y.}$ – ван-дер-ваальсов объем узла, $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{n.za}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена в линейных фрагментах сетки между сшивками.

Принимая во внимание, что $n = M_c/M_0$, где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, получаем:

$$E = \frac{3\rho_p RT \left(1 + \frac{M_0}{M_c} \beta\right)}{M_c}. \quad (3)$$

Когда кристаллиты играют роль эффективных узлов сшивки, величина β определяется соотношением:

$$\beta = \frac{v_{cr}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.u.}}, \quad (4)$$

где v_{cr} – объем кристаллита.

Рассмотрим один моль полимера. Хорошо известно, что один моль любого полимера содержит N_A повторяющихся единиц, где N_A – число Авогадро. Если степень кристалличности обозначим как $\alpha_{кр}$, следует записать, что все кристаллиты содержат $\alpha_{кр}N_A$ повторяющихся единиц. Аморфная часть полимера содержит $(1 - \alpha_{кр})N_A$ повторяющихся единиц. Число m кристаллитов в одном моле полимера равно

$$m = \frac{\alpha_{cr} V_m}{v_{cr}}, \quad (5)$$

где V_m – молярный объем полимера.

Молярный объем полимера равен

$$V_m = \alpha_{cr} V_{m,cr} + (1 - \alpha_{cr}) V_{m,a}, \quad (6)$$

где $V_{m,cr}$ – молярный объем кристаллического полимера, $V_{m,a}$ – молярный объем аморфного полимера.

Учитывая, что $V_{m,cr} = M_0/\rho_{кр}$ и $V_{m,a} = M_0/\rho_a$ ($\rho_{кр}$ и ρ_a – плотности кристаллического и аморфного полимера соответственно), следует записать

$$V_m = \alpha_{cr} \frac{M_0}{\rho_{cr}} + (1 - \alpha_{cr}) \frac{M_0}{\rho_a} = M_0 \left[\frac{\alpha_{cr}}{\rho_{cr}} + \frac{(1 - \alpha_{cr})}{\rho_a} \right]. \quad (7)$$

Теперь можем рассчитать число кристаллитов m :

$$m = \frac{\alpha_{cr} V_m}{v_{cr}} = M_0 \alpha_{cr} \frac{[\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]}{\alpha_{cr} \rho_a v_{cr}} \quad (8)$$

Молекулярная масса всех повторяющихся единиц в аморфной части полимера равна $M_a = M_0 N_A (1 - \alpha_{кр})$, и величина M_c описывается следующим соотношением:

$$M_c = \frac{M_a}{m} = \frac{N_A (1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a v_{cr}}{\alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]} \quad (9)$$

Если величина $v_{кр}$ выражена в Å^3 , тогда $N_A = 0,6022$. Подставляя (9) в (3) получаем

$$E = \frac{3 \rho_a RT \left(1 + \frac{M_0 \alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]}{0,6022(1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u}} \right)}{0,6022(1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a v_{cr} \alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]} \quad (10)$$

Формула (10) позволяет провести расчет модуля высокоэластичности в зависимости от концентрации кристаллитов $\alpha_{кр}$, их объема $v_{кр}$ и всех параметров, таких как ρ_a , ρ_{cr} , $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u}$.

Все параметры рассчитываются с помощью ЭВМ-программы «Каскад» (разработка ИНЭОС РАН).

Ранее [2] в качестве примера были рассмотрены расчеты для полиэтилена при комнатной температуре. Для этого полимера $\rho_a = 0,88 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,0 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 28$,

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u} = 43,1 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от концентрации кристаллитов $\alpha_{кр}$ при различном размере среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 1.

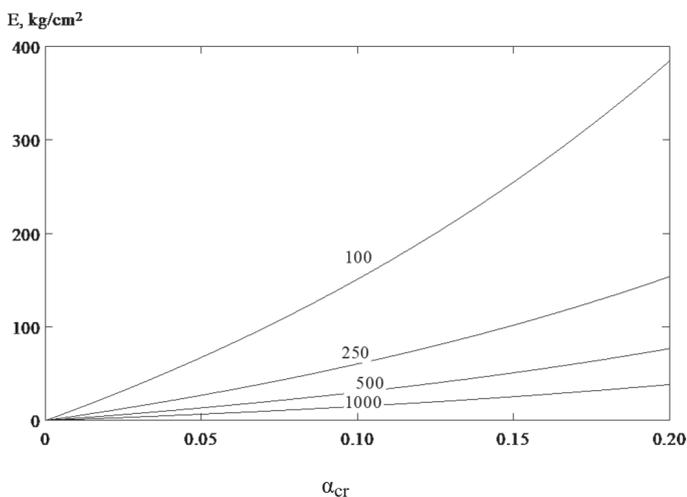


Рис. 1. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности. Числа у кривых обозначают объем кристаллитов в Å^3 .

Можно видеть, что модуль высокоэластичности увеличивается с концентрацией кристаллитов, и чем меньше размер кристаллитов, тем большим модулем высокоэластичности обладает полимер. Причина заключается в том, что имеется конкуренция между величиной β , зависящей от объема кристаллита, и величиной молекулярной массы кристаллита M_k . Небольшие кристаллиты обеспечивают резкое уменьшение M_k при одной и той же их концентрации и уменьшению величины β . Обе эти характеристики входят в выражение (3), и влияние M_k больше, чем влияние β . Рис. 2 отражает этот факт.

Наиболее детально изучено влияние кристалличности на структуру и свойства полипропилена (ПП). Как известно, кристаллизация ПП происходит для изотактической структуры. Если ПП содержит такую структуру, то кристаллизация ПП приводит к изменению его свойств. В частности, увеличивается модуль упругости, что показано в ряде работ [3, 4]. Вследствие кристаллизации и изменения структуры материала на механические свойства ПП

влияют самые разнообразные факторы. К ним относятся, прежде всего, температура и время кондиционирования при каждой температуре перед испытанием [5, 6].

Rubbery modulus, kg/cm²

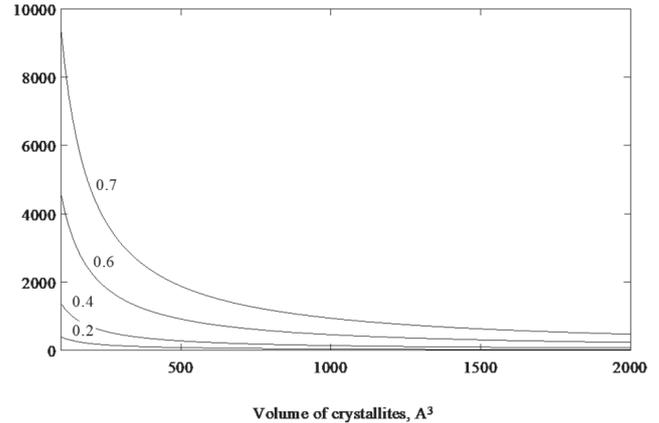


Рис. 2. Зависимость модуля высокоэластичности от объема кристаллитов. Числа на кривых обозначают степень кристалличности.

Отмечается, что полипропилен представляет собой двухфазную систему, поскольку состоит из аморфных и кристаллических областей. Аморфную фазу образуют как макромолекулы изотактического ПП, так и атактического ПП. Изотактические цепи ПП, находящиеся в аморфной области, также способны к кристаллизации. Они будут медленно кристаллизоваться со временем [7]. Поэтому после переработки в конечные изделия общая степень кристалличности ПП будет медленно увеличиваться со временем [7], что влечет за собой увеличение модуля упругости материала [3, 8]. Образование кристаллитов α -формы приводит к повышению модуля упругости из-за образования сетки ламелей [5, 9].

Кратко рассмотрим кристалличность других полимеров, анализируемых в данной работе. Степень кристалличности полиизопрена невелика и достигает значения $\sim 20\%$ [10]. Степень кристалличности полибутадиена более высокая и достигает 55% [10]. Полихлоропрен при наличии регулярной структуры кристаллизуется при температуре хранения $10-20^\circ\text{C}$, а также при растяжении на $200-300\%$ [10]. Полидиметилсилоксан кристаллизуется при низких температурах (максимальная скорость кристаллизации достигается при температуре -54°C) [10].

E, kg/cm²

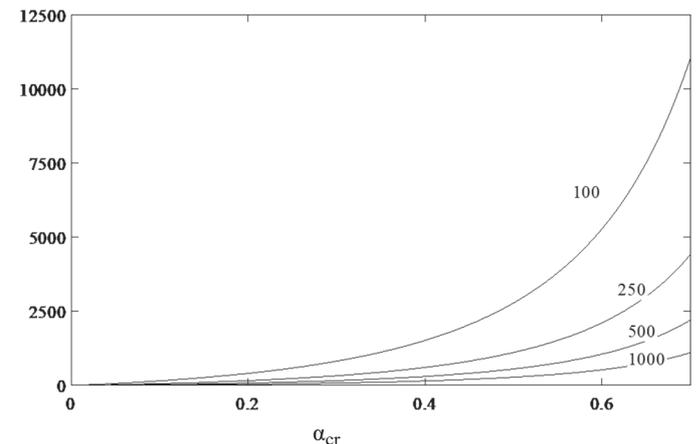


Рис. 3. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полиизопрена вплоть до $\alpha_{кр} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Перейдем к расчетам для 1,4-полиизопрена. Для этого полимера $\rho_a = 0,898 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,030 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 68,1$,

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u} = 81,3 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности $\alpha_{кр}$ при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 3 и 4. Уравнение (10) для 1,4-полиизопрена выглядит так:

$$E(\text{kg/cm}^2) = \frac{65594(45.284 + 24.859\alpha_{cr} - 8.989\alpha_{cr}^2)(1.03\alpha_{cr} - 0.132\alpha_{cr}^2)}{25.223(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (11)$$

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значениях, на рис. 4 приведены соответствующие зависимости.

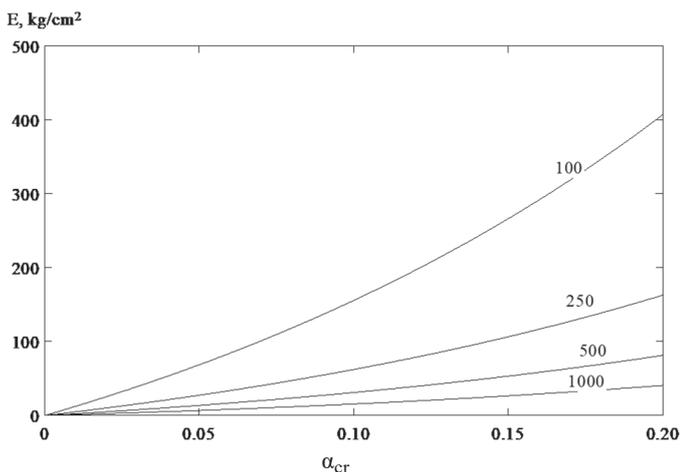


Рис. 4. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полиизопрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Теперь проведем аналогичный анализ для полипропилена, который активно используется в строительстве. Для этого полимера $\rho_a = 0,9039 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,0096 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 42,1$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 51,2 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности α_{cr} при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 5. Уравнение (10) для полипропилена выглядит так:

$$E(\text{kg/cm}^2) = \frac{66025(28.137 + 14.134\alpha_{cr} - 4.45\alpha_{cr}^2)(1.0086\alpha_{cr} - 0.1057\alpha_{cr}^2)}{15.463(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (12)$$

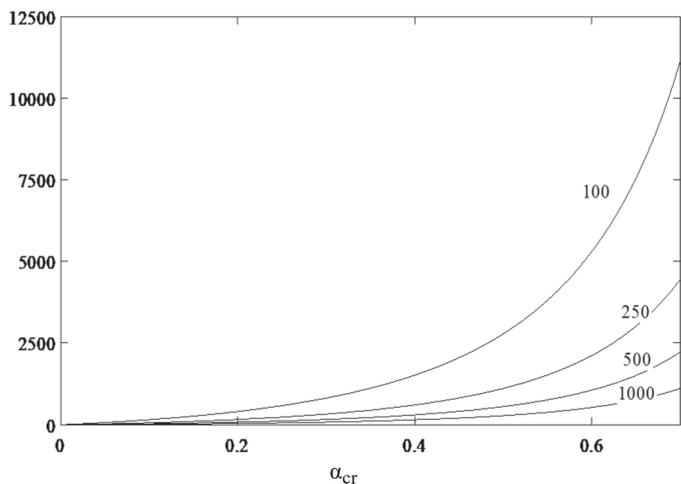


Рис. 5. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полипропилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 6 приведены соответствующие зависимости.

Теперь проведем аналогичный анализ для полидиметилсилоксана. Для этого полимера $\rho_a = 0,9797 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,2697 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 74,2$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 71,8 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности α_{cr} при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 7. Уравнение (10) для полидиметилсилоксана выглядит так:

$$E(\text{kg/cm}^2) = \frac{71562(53.785 + 40.427\alpha_{cr} - 21.518\alpha_{cr}^2)(1.2697\alpha_{cr} - 0.29\alpha_{cr}^2)}{40.29(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (13)$$

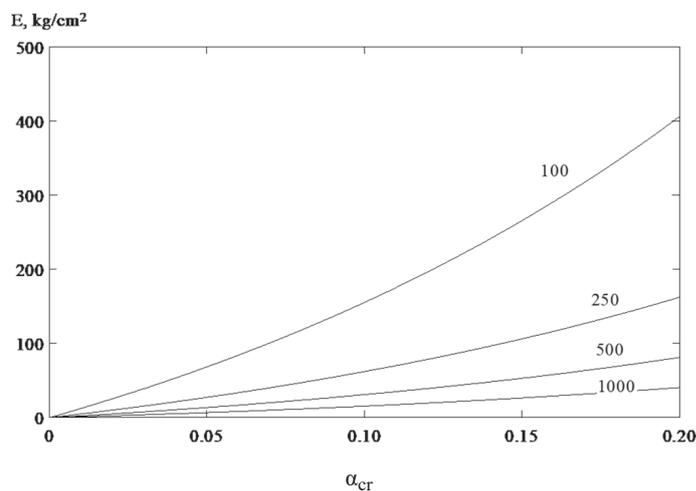


Рис. 6. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полипропилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

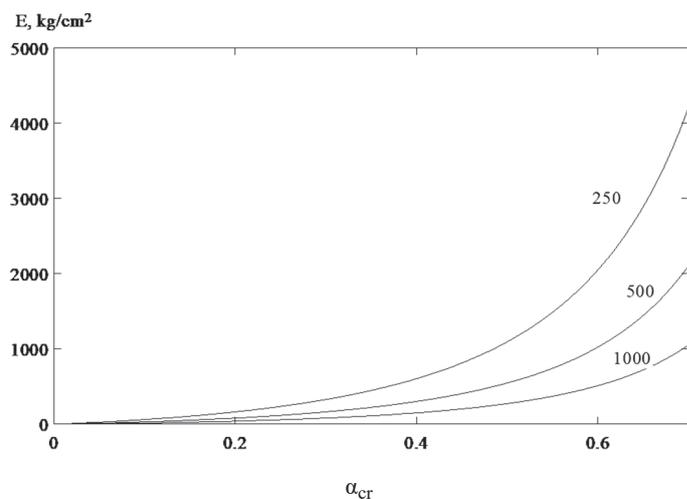


Рис. 7. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полидиметилсилоксана вплоть до $\alpha_{cr} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Для более детального рассмотрения зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений на рис. 8 приведены соответствующие зависимости.

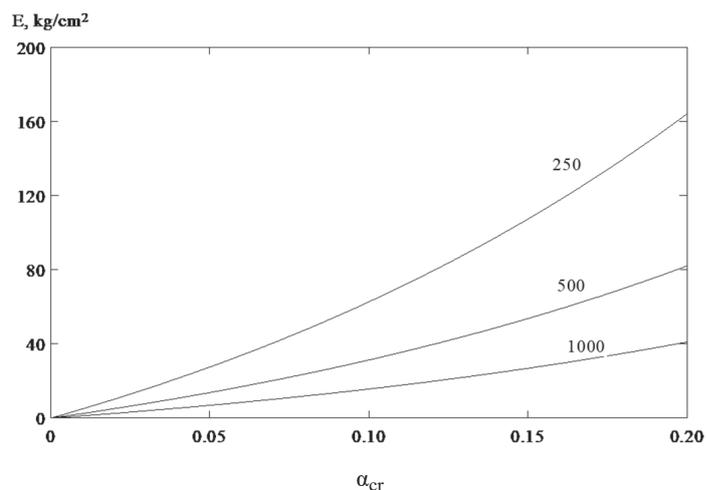


Рис. 8. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полидиметилсилоксана вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Теперь рассмотрим расчеты для политетрафторэтилена (Тефлона) при комнатной температуре. Для этого полимера $\rho_a = 1,965 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 2,240 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 100$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 54,9 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере

среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 9. Уравнение (10) для политетрафторэтилена выглядит так:

$$E(\text{kg/cm}^2) = \frac{143532(145.52 + 78.48\alpha_{cr} - 27.5\alpha_{cr}^2)(2.2407\alpha_{cr} - 0.275\alpha_{cr}^2)}{38.572(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (14)$$

ти от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 11. Уравнение (10) для 1,4-полибутадиена выглядит так:

$$E(\text{kg/cm}^2) = \frac{65185(35.705 + 20.283\alpha_{cr} - 7.715\alpha_{cr}^2)(1.0349\alpha_{cr} - 0.1425\alpha_{cr}^2)}{19.858(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (15)$$

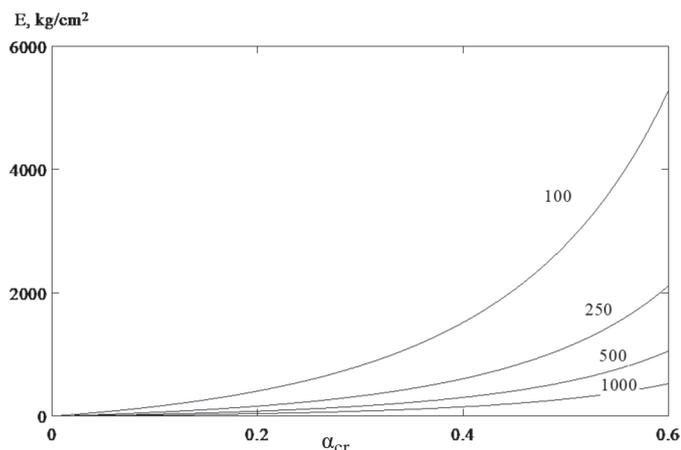


Рис. 9. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности политетрафторэтилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 10 приведены соответствующие зависимости.

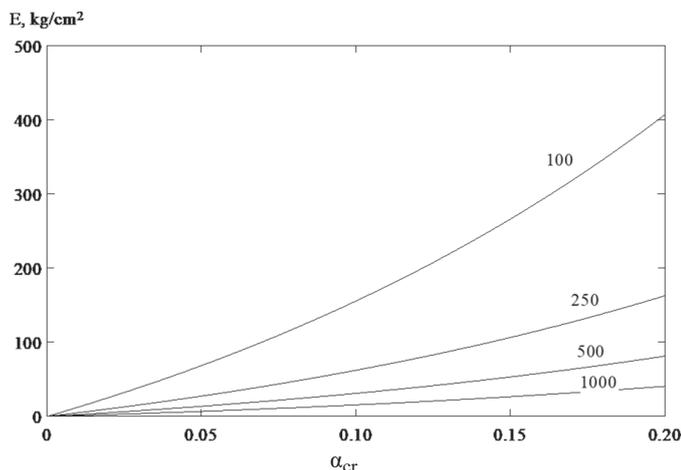


Рис. 10. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности политетрафторэтилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

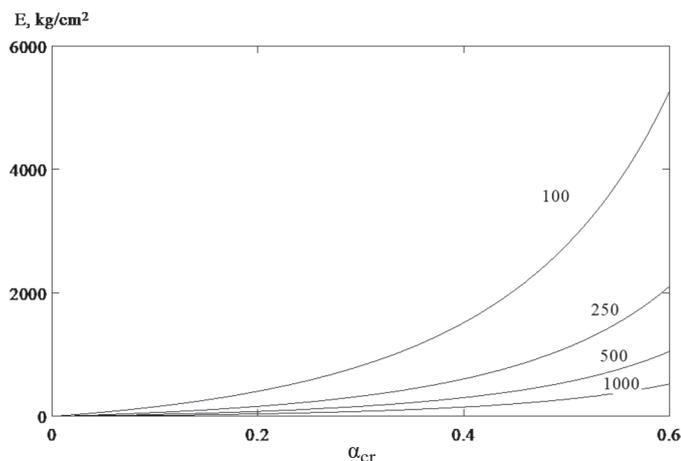


Рис. 11. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полибутадиена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Для 1,4-полибутадиена $\rho_a = 0,8924 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,0349 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 54,1$,

$(\sum_i \Delta V_i)_{r,m} = 64,2 \text{ Å}^3$, $T = 293\text{К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности

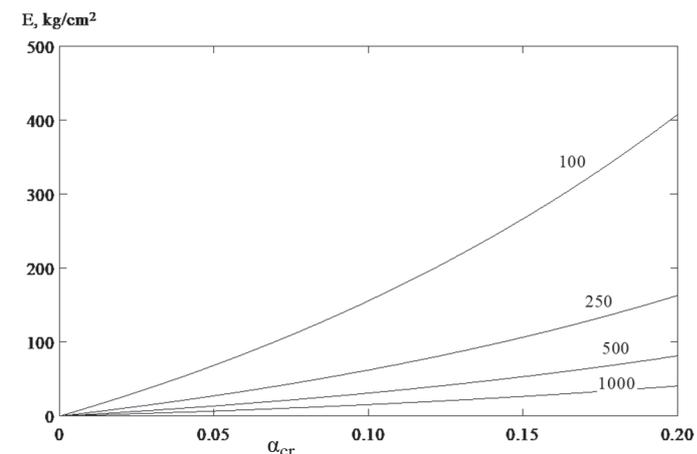


Рис. 12. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полибутадиена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

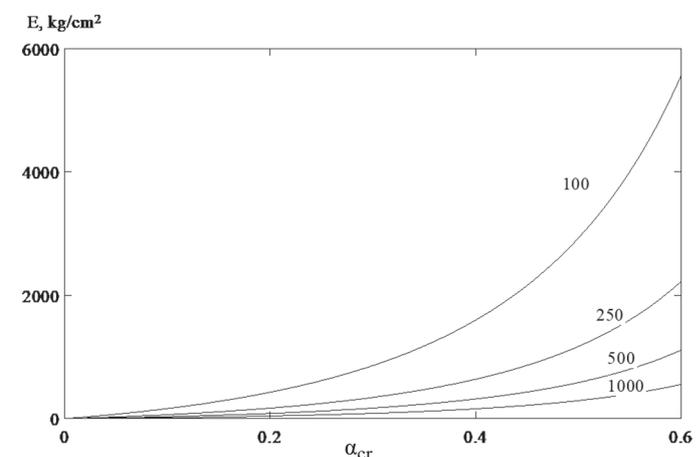


Рис. 13. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полихлоропрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

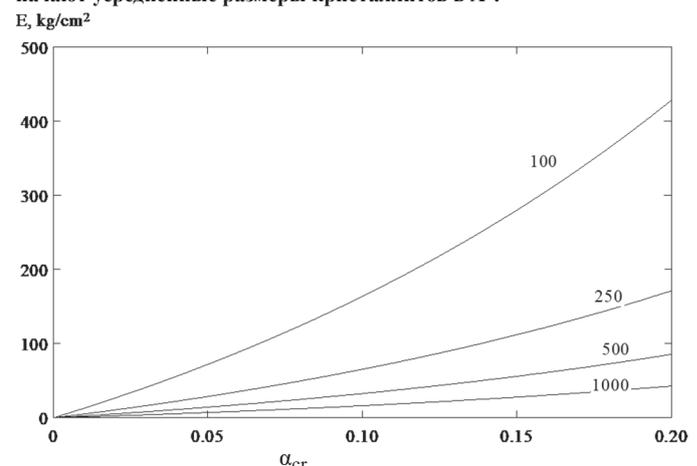


Рис. 14. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полихлоропрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в Å^3 .

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 12 приведены соответствующие зависимости.

Проведем аналогичный анализ для 1,4-полихлоропрена. Для этого полимера $\rho_a = 1,2072 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1,3768 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 88,5$,

$(\sum_i \Delta V_i)_{r,m} = 79,0 \text{ Å}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности

ти от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 13. Уравнение (10) для полихлоропрена выглядит так:

$$E(kg/cm^2) = \frac{92782(79.07 + 42.776\alpha_{cr} - 15.0096\alpha_{cr}^2)(1.3768\alpha_{cr} - 0.1696\alpha_{cr}^2)}{79.141(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (16)$$

Для детального рассмотрения зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений на рис. 14 приведены соответствующие зависимости, как это делалось и ранее.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что подход, изложенный в данной статье, привел к возможности описания и прогнозирования модуля упругости полимеров эластомеров, т.е. полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Полученные соотношения учитывают вклад кристаллитов, которые рассматриваются как узлы сетчатого полимера, в упругость эластомеров. Описаны зависимости модуля упругости от концентрации и размеров кристаллитов. Рассмотрен широкий круг полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Найдено, что при приблизительно одинаковых размерах кристаллитов модули упругости для разных полимеров близки друг другу. Однако во всех случаях модули упругости существенно возрастают при уменьшении объема кристаллитов.

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

В МГСУ проведены расчеты модуля упругости эластомеров при разной концентрации кристаллитов и их объемах. В ИНЭОС РАН получены формулы для расчета модуля упругости всех объектов исследования и построены графики зависимостей модуля упругости от концентрации кристаллитов и их объемах.

Литература

1. A.A. Askadskii, Computational Materials Science of Polymers, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003, 695 pp.
2. A. Askadskii, M. Popova, T. Matseevich, E. Afanasyev. The influence of the degree of crystallinity on the elasticity modulus of polymers // Advanced Materials Research, 2013, Vols. 864–867.
3. Harutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. – Second Edition, Revised and Expanded. – NY.: Marcel Dekker, 2003. – 576 p.
4. D.W. van der Meer. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene: Ph.D. thesis / D.W. van der Meer; University of Twente. – Enschede, 2003. – 203 p
5. Clive Maier. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook / Clive Maier, Teresa Calafut. – NY.: Plastics Design Library, 1998. – 434 p.
6. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / [Д.Р. Пола и др.]; под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: НОТ, 2009. – 606 с.
7. Нгуен Минь Туан. Наполненные полимерные композиты на основе модифицированного полипропилена с улучшенными физико-механическими характеристиками. Диссертация канд. техн. наук, 2018, РХТУ им. Д.И. Менделеева.
8. Jancar J. Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices / J. Jancar // Mineral Fillers in Thermoplastics I / J. Jancar, E. Fekete, P. R. Hornsby, J. Jancar, B. Pukánszky, R. N. Rothon. – Berlin.: Springer, 1999. – p. 1–56.
9. Naderi M. Electrical and thermal properties of a thermoplastic elastomer nanocomposite based on polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene / M. Haghnegahdar, G. Naderi, M. H. R. Ghoreishy // Soft Materials, – 2017. – Vol.15. – p. 82–94.
10. Пашок Ж.С. Технология эластомерных композиций. 2014. Минск, 115 с.

Формирование полимерно-мономерных частиц и их распределение по размерам в процессе гетерофазной полимеризации в присутствии кремнийорганического ПАВ, нерастворимого в воде

Polymer-monomer particles formation and particle size distribution during heterophase polymerization in the presence of water-insoluble organosilicon surfactant

*И.А. ГРИЦКОВА¹, Е.В. АНОХИН¹, А.А. ЕЖОВА¹, Н.Е. АРТАМОНОВА¹,
С.Н. ЧВАЛУН¹, М.М. ИЛЬИН², В.Г. ЛАХТИН³, А.И. ЛЬВОВСКИЙ¹,
И.И. КРАЙНИК¹, Г.А. РОМАНЕНКО¹, С.А. ГУСЕВ⁴*

*I.A. GRITSKOVA¹, E.V. ANOHIN¹, A.A. EZHOVA¹, N.E. ARTAMONOVA¹, S.N. CHVALUN¹,
M.M. ILYIN², V.G. LAHTIN³, A.I. LVOVSKY¹, I.I. KRAYNIK¹, G.A. ROMANENKO¹, S.A. GUSEV⁴*

¹ ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, Россия

² ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, г. Москва, Россия

³ ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия

⁴ ФГБУ «Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального Медико-биологического Агентства», г. Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

⁴ Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

anohin2955@mail.ru

В работе приведены данные по изучению формирования полимерных частиц при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ путем анализа кинетики изменения диаметров частиц, распределения частиц по размерам, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, начиная с низких конверсий мономера. Оценено влияние Оствальдова созревания и гель-эффекта на размер частиц полимерной суспензии и молекулярную массу полимера.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, кремнийорганические поверхностно-активные соединения, молекулярная масса, конверсия мономера, кинетика полимеризации, формирование частиц, стирол

In this work mechanism of polymer particles formation during styrene heterophase polymerization in the presence of water-insoluble organosilicon surfactant was investigated. Dependency between monomer conversion rate from early stages of polymerization and particle diameters change, molecular weight, particle size and molecular weight distribution was analyzed. The effect of the gel effect and Ostwald maturation on particle diameter and polymer molecular weight was evaluated.

Keywords: heterophase polymerization, organosilicon surfactant, molecular weight, monomer conversion rate, polymerization kinetics, particle formation, styrene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-16-20

Введение

Способ синтеза полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации известен давно, однако до сих пор остается невыясненным и широко дискутируемым в литературе вопрос о механизме образования полимерно-мономерных частиц и регулировании их распределения по размерам [1–5].

Отсутствие однозначных данных о механизмах образования частиц объясняется сложностью изучения начальной стадии гетерофазной полимеризации, поскольку при иницировании полимеризации одновременно протекает несколько процессов. Это эмульгирование мономера, иницирование полимеризации, образование полимерно-мономерных частиц и межфазных адсорбционных слоев на их поверхности, Оствальдово созревание. Разделить эти стадии гетерофазной полимеризации нецелесообразно, так как они взаимосвязаны.

Поэтому для изучения начальной стадии полимеризации создают модельные системы, близкие к изучаемым процессам, позволяющие подробно изучить изменения, происходящие с диаметром

частиц и их распределением по размерам, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера, одновременно с кинетикой изменения конверсии мономера во времени. Все полученные данные сопоставляли, что позволяло сделать определенные выводы об изменениях, происходящих на различных стадиях полимеризации.

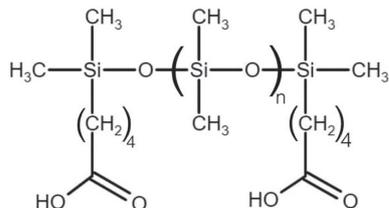
Цель работы состояла в изучении механизма образования полимерных частиц путем анализа кинетики изменения диаметров частиц, распределения частиц по размерам, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, начиная с низких конверсий мономера.

Из литературы известно, что первая стадия иницирования полимеризации стирола в присутствии нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ – распад персульфата калия на радикалы – протекает в водной фазе с образованием поверхностно-активных олигомеров, которые адсорбируются на поверхности капель мономера, иницируя в них полимеризацию. Существенное понижение межфазного натяжения на границе стирол/водный раствор иници-

атора происходит от 41 до 20 мН/м². Можно предположить, что такое снижение $\sigma_{1,2}$ должно привести к диспергированию мономера с образованием высокодисперсной фракции частиц. Исследования проводили путём анализа свойств полимерной суспензии, полученной при конверсиях 5, 10, 20, 40, 60, 80%. Все исследования проводили при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:6 соответственно.

Экспериментальная часть

Стирол (технический продукт) очищали от стабилизатора 5% масс. водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме; $d_4^{20} = 0,906$ г/см³, $n_d^{20} = 1,5450$. В качестве стабилизатора использовали нерастворимый в воде кремнийорганический ПАВ: α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан; $n = 100$, в качестве инициатора – персульфат калия.



Хроматограммы получали на приборе Knauer Smartline RI Detector 2300 с колонкой Waters Styragel HT4 7,8 мм × 300 мм (элюент: хлороформ), давление 2 МПа, температура 40°C, УФ-детектор, длина волны 258 нм, скорость потока 1,0 мл/мин [6]. Кинетическую закономерность гетерофазной полимеризации изучали методом дилатометрии [7].

Полимеризацию стирола проводили до конверсии мономера $k = 5\%$, 10%, 20%, 40%, 60%, 80% (измерения конверсии проводили методом дилатометрии и гравиметрически), образцы сушили до порошкообразного состояния, а затем растворяли в небольшом количестве хлороформа (2–3 мл) в течение суток. Убедившись, что полимер полностью растворился (раствор полимера прозрачный и в объеме не наблюдается хлопьев), проводили хроматографический анализ.

Для оценки молекулярной массы строили калибровочные кривые в координатах $\lg M - V_e$, используя известные наборы полимеров стирола с известными молекулярными массами и с узким распределением молекулярной массы. На хроматограммах таких стандартных образцов отмечены объемы элюата, соответствующие пику, полученному для каждого стандартного образца. Зная молекулярный вес стандартов и соответствующие им объемы элюата, строится калибровочная кривая. Молекулярные массы (M_w) рассчитываются на основе логарифмической калибровки молекулярной массы в зависимости от времени удерживания. Среднее время удерживания образцов составляло 40 минут. На рис. 2 приведены примеры хроматограмм полистирола и соответствующего ПАВ.

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом световой микроскопии. Измерения проводили на световом микроскопе XSZ-G фирмы COIC (Китай), который оснащен системой фото- и видеорегистрации. Образец суспензии, 0,1% водную суспензию полимерных частиц, наносили на предметное стекло и фотографировали световым микроскопом. Диаметр частиц определяли по полученным микрофотографиям в программе ImagePro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.). Распределение частиц по размерам оценивали методом фотонной корреляционной спектроскопии на лазерном анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания). Метод заключается в регистрации интенсивности рассеивания света дисперсии частиц во времени. При проведении исследований может возникнуть флокуляция частиц, которая повлияет на точность измерений, поэтому необходимо подобрать минимально возможную концентрацию частиц в водном растворе полимера. Подбор концентрации осуществляли до тех пор, пока не наблюдалась воспроизводимость измерений. Фотонный анализатор частиц Zetasizer Nano ZS имеет диапазон измерений частиц от 0,6 до 6000 нм. Рабочий интервал температур составляет от 2°C до 120°C, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света и использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света – 5 мВт. Прибор определя-

ет размеры частиц при помощи измерения скорости флуктуации рассеянного света частицами. Измерение проводили в автоматическом режиме по стандартной методике [8–9].

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена кинетическая кривая конверсия–время для полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического ПАВ, α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана; $n = 100$.

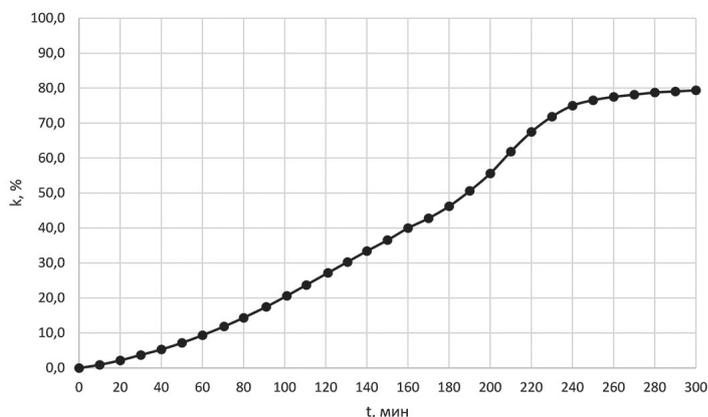


Рис. 1. Кривая конверсия–время получена при полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического ПАВ при объемном соотношении мономер: вода 1:6, концентрации ПСК и ПАВ, равной 1 масс.% в расчете на мономер, температуре полимеризации 80°C, где в качестве ПАВ использовали α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан; $n = 100$.

Видно, что кинетическая кривая имеет форму, обычно наблюдаемую при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ. На кривой можно выделить нестационарный период, характеризующий время формирования ПМЧ, период постоянной скорости полимеризации до 60% конверсии и период ее повышения из-за появления гель-эффекта.

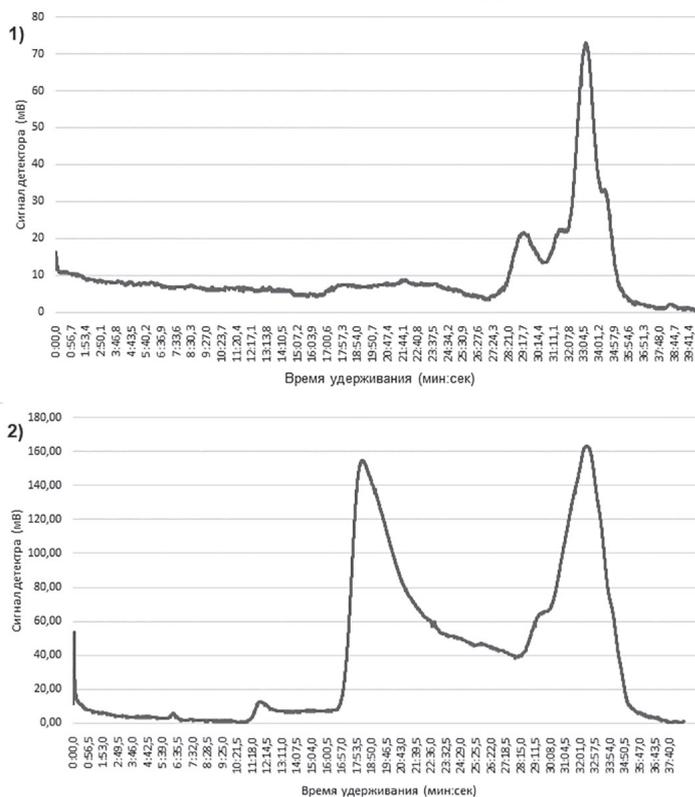


Рис. 2. Пример хроматограмм: 1) – ПАВ α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан, 2) – конверсия мономера 5%.

Наличие нестационарного участка на кривой конверсия–время обычно объясняют формированием полимерно-мономерных частиц. На этой стадии одновременно протекают процессы диспергирования мономера, Оствальдова созревания и иницирования полимеризации. Для того, чтобы оценить изменение диаметров частиц, молекулярной массы и ММР полимеров на этой стадии процесса, изучали кинетику изменения диаметров частиц методом

динамического рассеивания света, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение – методом гель-проникающей хроматографии.

На всех хроматограммах наблюдалось наличие двух выраженных пиков (рис. 2). Первый пик соответствует молекулярной массе полистирола, а второй указывает на наличие в исследуемом образце ПАВ, а именно α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана; $n = 100$. Кроме того, показано, что чем выше молекулярная масса полимера, тем меньше время, которое требуется макромолекулам полистирола, чтобы пройти через хроматографическую колонку. Поэтому на хроматограммах образцов молекулярная масса уменьшается слева направо.

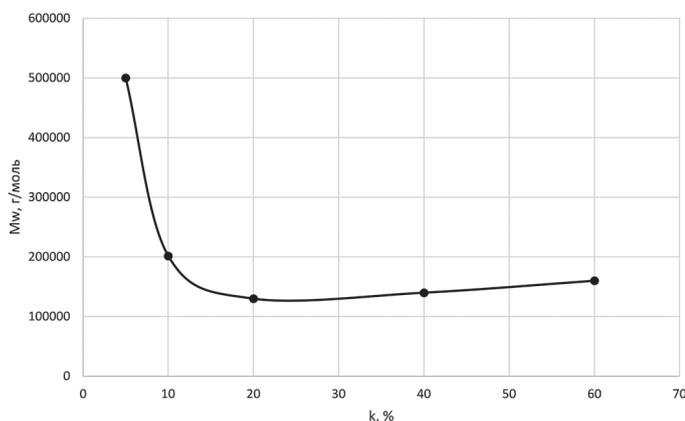


Рис. 3. Кривая конверсия–молекулярная масса, полученная при полимеризации стирола в присутствии α, ω бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана; $n = 100$, на разных стадиях конверсии мономера.

Зависимость молекулярной массы полимера от конверсии мономера имеет следующий вид (рис. 3). Эту зависимость можно разделить на три участка: первый участок – конверсия от 5 до 20%, участок резкого падения молекулярной массы, второй участок – конверсия от 20 до 60% – участок незначительного изменения значений молекулярной массы полимера, третий участок – конверсия от 60 до 80%, участок постепенного увеличения молекулярной массы полимера из-за гелевого эффекта. Наблюдается корреляция этих участков изменения молекулярной массы полимеров с участками нестационарной и постоянной скорости на кривой конверсия–время.

На рис. 4 приведены гистограммы распределения частиц по числу и объему, полученные при конверсии мономера 5%. Видно, что 90% частиц имеют размеры в интервале от 60 до 142 нм. В частицах с таким размером присутствует один радикал и протекает эмульсионная полимеризация с образованием полимера высокой молекулярной массы. Молекулярная масса полимера в этом случае составляет $\sim 5 \cdot 10^5$ г/моль. Наличие одного радикала в объеме частиц такого размера известно из литературных данных, полученных простым расчетом, исходя из того, что полимеризация в каплях мономера протекает аналогично полимеризации в массе. В этом случае концентрация свободных радикалов обычно составляет от 10^{-7} до 10^{-8} моль/л или от 10^{12} до 10^{13} радикалов/мл, то есть на один радикал приходится объем от $5 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мкм³. Объем каплей мономера с диаметром 200 нм составляет близкую величину, поэтому число радикалов не должно быть более одного.

Время жизни одного радикала от 10 до 100 секунд, тогда молекулярная масса образующегося полимера должна быть $\sim 10^6$, если число каплей составляет величину от 10^{13} до 10^{14} , скорость инициирования – от 10^{-7} до 10^{-8} моль/л, а эффективность инициирования равна 1. Эти расчеты соответствуют полученным данным.

В процессе дальнейшего протекания полимеризации и продолжающегося диспергирования мономера и Оствальдова созревания дисперсионный состав частиц изменяется. Так, при конверсии мономера 10% полимерная суспензия содержит частицы с диаметрами до 100 нм – 10%, 80% частиц с диаметрами от 120 до 220 нм и 10% частиц с диаметрами до 450 нм. Частиц с диаметрами менее 100 нм в составе полимерной суспензии практически нет, менее 1% (рис. 5), что, по-видимому, связано с протеканием Оствальдова созревания и набуханием полимерных частиц, образованных при 5% конверсии мономера. Наличие в полимерной суспензии частиц с такими размерами отражается на значении молекулярной массы, она в 2,5 раза меньше, чем при 5% конверсии. Молекулярная масса полимера составила $\sim 2 \cdot 10^5$ г/моль.

Уменьшение молекулярной массы полимера связано с увеличением количества радикалов в частицах с диаметрами более 100 нм (количество радикалов составляет от 5 до 10).

Таким образом, уменьшение молекулярной массы с увеличением конверсии в пределах от 5 до 10% можно объяснить протеканием полимеризации в частицах большего размера, содержащих более одного радикала.

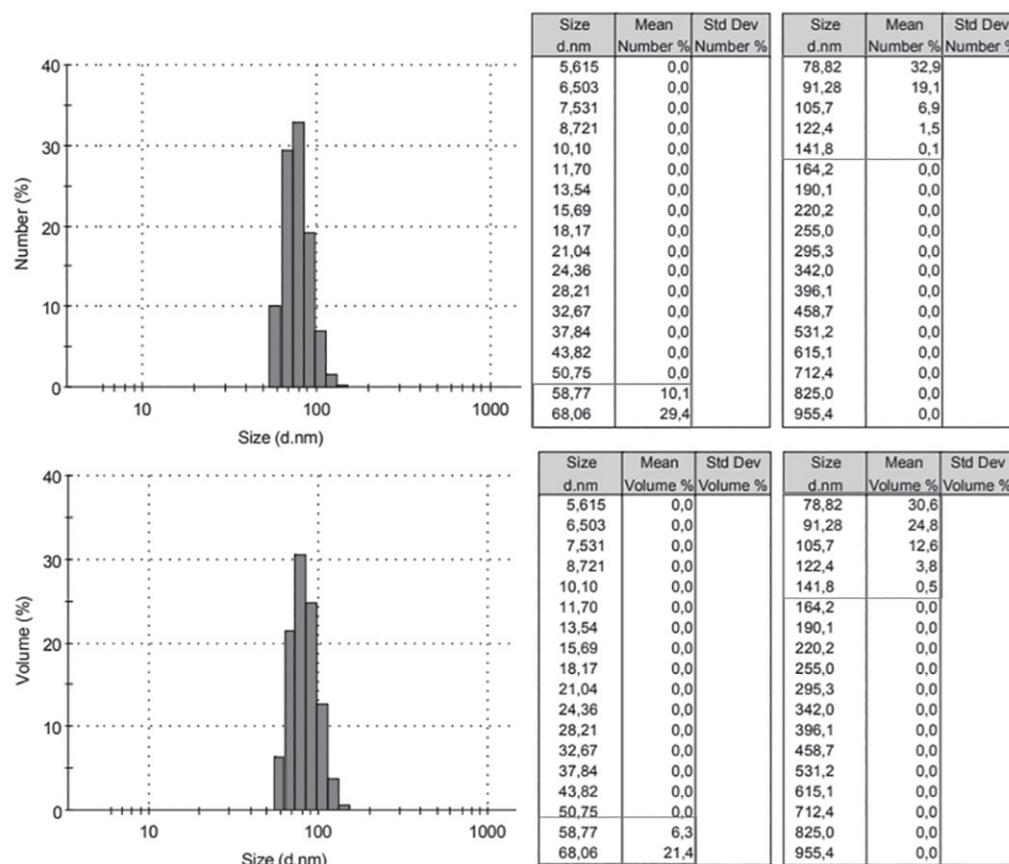


Рис. 4. Гистограммы и таблицы распределения частиц по числу и объему, полученные на стадии конверсии 5%.

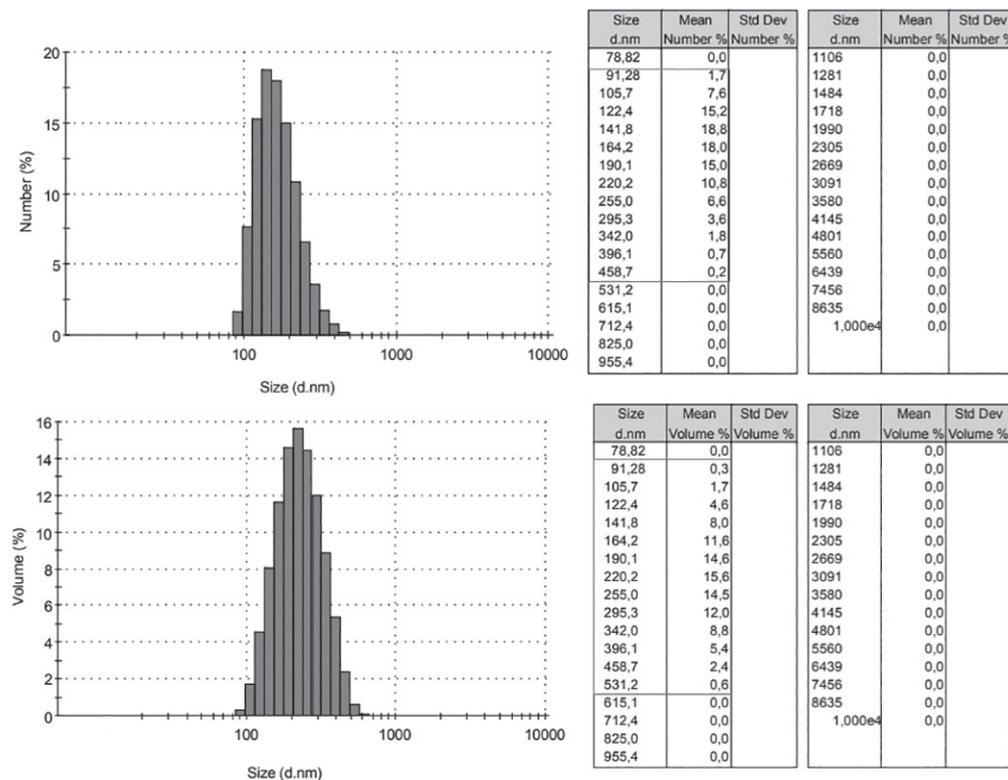


Рис. 5. Гистограммы и таблицы распределения частиц по числу и объему, полученные на стадии конверсии 10%.

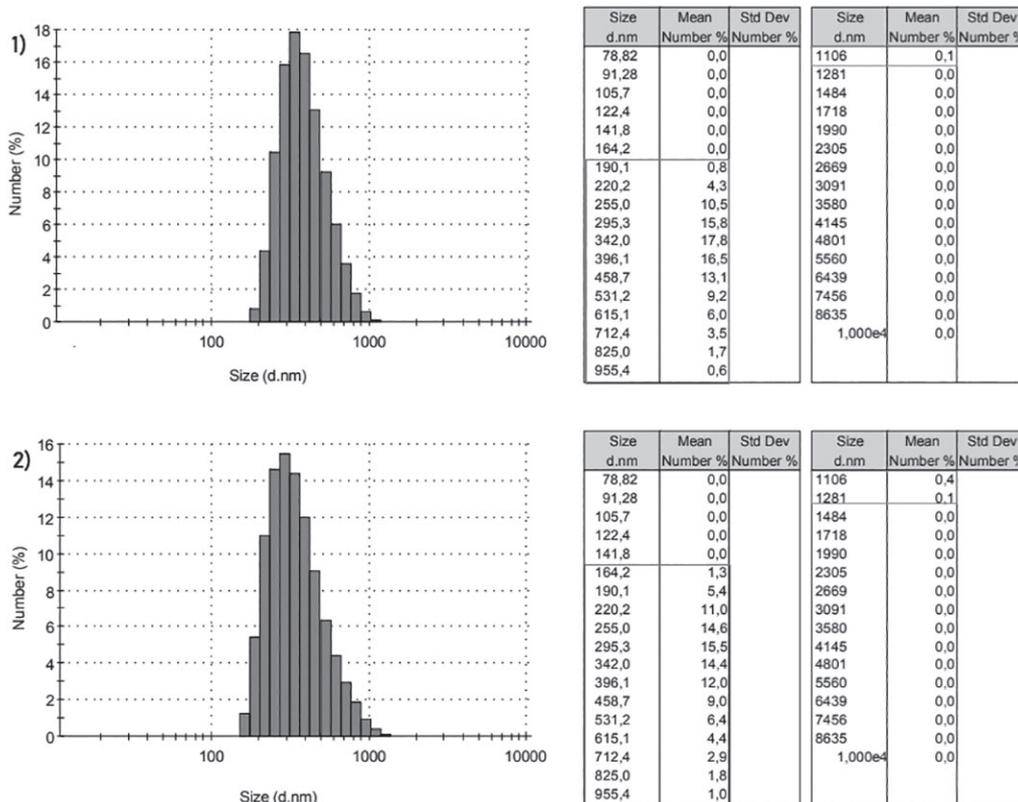


Рис. 6. Гистограммы и таблицы распределения частиц по размерам, полученные для участка с конверсиями: 1 – 20%; 2 – 40%.

При дальнейшем увеличении конверсии мономера дисперсный состав частиц вновь изменяется: количество частиц с диаметрами в интервале до 400 нм при 20 и 40% конверсии значительно меньше (рис. 6). При этом количество частиц с диаметром до 600 нм составляет ~70% в обоих случаях. Данный участок изменения молекулярной массы в зависимости от конверсии характеризуется незначительным изменением молекулярной массы полимеров: ~ 1,3·10⁵ г/моль (20%) и ~ 1,4·10⁵ г/моль (40%). Эти результаты соответствуют данным изменения размеров частиц в этом интервале значений конверсий и согласуются с постоянной скоростью полимеризации на кривой конверсия–время. Это означает, что число частиц, в которых протекает полимеризация, постоянно и Оствальдово созревание уже не происходит.

На третьем участке, при 60% конверсии мономера, наблюдается постепенное увеличение молекулярной массы за счет появления гель-эффекта (рис. 7). При конверсии мономера 60% количество

частиц с диаметром от 300 до 800 составляет 85%, а при конверсии мономера 80% размеры частиц практически не изменяются, что подтверждается данными электронно-микроскопического исследования (рис. 8) [11–15].

Таким образом, гетерофазная полимеризация стирола в присутствии α, ω бис(5-карбокситентил)-олиго(диметил)силоксана; n = 100, нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ, начинается в высокодисперсной эмульсии мономера, с образованием 10¹³ частиц с диаметром 100–300 нм. Одновременно с процессом формирования ПМЧ протекает Оствальдово созревание до 20% конверсии, и диаметр частиц изменяется в интервале 250–500 нм. Далее полимеризация протекает в частицах близкого размера до высокой конверсии мономера. Диаметр полимерных частиц сохраняется практически постоянным, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований, приведенных на рис. 8.

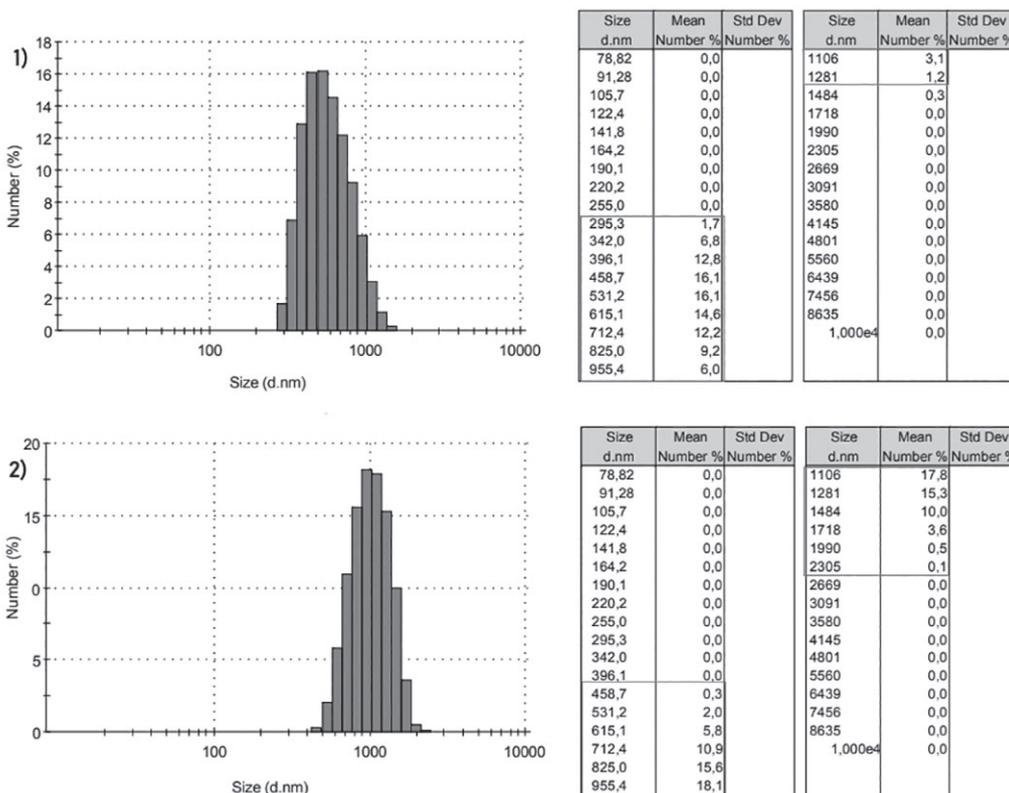


Рис. 7. Гистограммы и таблицы распределения частиц по размерам, полученные для участка с конверсиями: 1 – 60%; 2 – 80%.

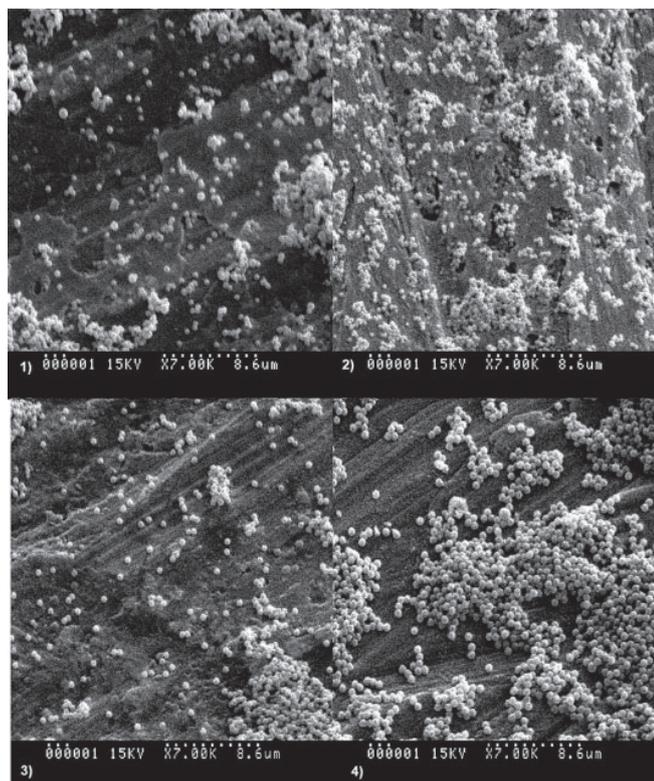


Рис. 8. Электронные микрофотографии полистирольных частиц с разной степенью конверсии мономера: 1) 10%, 2) 20%, 3) 60%, 4) 80%.

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РГУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010)). Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

- I.A. Gritskova, G.B. Adebayo, Y.G. Krashenninnikova, V.A. Kamin-sky // *Colloid & Polymer Sci* // 1998 - V. 276. Iss. 12. P. 1068–1077.
- Yu.B Yanul' // *Synthesis of functional polymeric suspensions in the presence of oligomeric peroxyesters*: PhD Thesis. Moscow, 1992.
- I.A. Gritskova, A.A. Zhdanov, O.V. Chirikova, O.I. Schegolikhina // *Dokl. Akad. Nauk (Russ. Ed.)* // 1994. – V. 334. P. 57–59.

- I.A. Gritskova, V.M. Kopylov, G.A. Simakova, S.A. Gusev, I.Yu. Markuze, E.N. Levshenko // *Polym. Sci. B* // 2010 – V. 52. №9–10. P. 542–548.
- D.I. Shragin, I.A. Gritskova, V.V. Kopylov, E.V. Milushkova, L.A. Zlydneva, S.M. Levachev // *Silicon*, 7:2, SI (2015), 217–227.
- Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. // *Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография* – М., 1986 – 284 С.
- Зубов В.П., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р., Бакеева И.В., Тимофеева Г.В. // *Лабораторный практикум по курсу «Основы физики и химии полимеров»*. М.: МИТХТ, 2001. – 51 С.
- Хебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Пылаев Т.Е., Хлебцов Н.Г. // *Метод динамического рассеяния света в исследованиях силикатных и золотых наночастиц* – Издательство Саратовского университета, 2017;17(2):71–84 С.
- J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise et al. // *Nature methods* // 2012 – V. 9. №7. P. 676.
- Холмберг К. // *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. 2-е издание* / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 – 538 С.
- Злыднева Л.А. // *Гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы эмульгаторов*: дис. канд. хим. наук: 02.00.06, 02.00.08 / Злыднева Любовь Андреевна – М.: 2013 – 170 С.
- Музафаров А.М., Кузнецов А.А., Заремский М.Ю., Зеленецкий А.Н. // *Введение в химию высокомолекулярных соединений. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»* – М.: МГУ, 2010 – 47 С.
- Kraynik I.I. The influence of leucanol on the aggregative stability of synthetic latexes // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Baranets I.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2018. – №7. – P. 64–72.
- Kraynik I.I. Stability of polymer-monomer particles of synthetic latexes // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Kurova A.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2018. – №10. – P. 1449–1461.
- Kraynik I.I. Free macroradicals in synthesis, storage and processing of synthetic latexes and polymers // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Mishunin S.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2020. – №3. – P. 105–118.

Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах

Oligomer absorption and calculation of the maximum content of dispersed particles in dispersed filled polymer composites

К.И. ХАРЛАМОВА, Е.Р. ДЕРГУНОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.I. KHARLAMOVA, E.R. DERGUNOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
kharlamki@gmail.com

В работе представлена методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя (φ_m) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) по олигомероемкости.

Впервые приведены данные по значениям параметра φ_m в ДНПКМ, полученного по олигомеро- (Y , г/100 г) и маслосоемкости (X , г/100 г).

Представлены зависимости параметра φ_m от размеров частиц для наполнителей с размером частиц от 50 нм до 250 мкм.

Показано, что основным преимуществом использования нового метода определения параметра φ_m является возможность приблизить дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов.

Ключевые слова: олигомероемкость, маслосоемкость, дисперсные наполнители, упаковка дисперсных частиц, полимерные композиционные материалы.

The paper presents a method for determining the maximum content of dispersed filler (φ_m) in dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM) by oligomer-absorption.

For the first time, data on the values of the parameter φ_m in the DNPCM obtained from oligomer- (Y , g/100 g) and oil absorption method (X , g/100 g) are presented.

The dependences of the parameter φ_m on the particles size for fillers with a particle size from 50nm to 250 microns are presented.

It is shown, that the main advantage of using the new method for determining the parameter φ_m is the possibility to bring the dispersed system closer to the real conditions for DFPCM production and thus, to increase the reliability of the results.

Keywords: oligomer-absorption, oil absorption, dispersed fillers, packing of dispersed particle, polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) широко используются в различных областях техники.

Для создания ДНПКМ с требуемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств используют дисперсные наполнители разной природы, размеров, формы, пористости, удельной поверхности и содержания [1–3].

В работах [4, 5] для описания дисперсной структуры ДНПКМ была предложена обобщенная модель, представленная в обобщенных и приведенных параметрах, что позволяет проводить сравнение практически всех композитов, вне зависимости от исходных характеристик наполнителей.

В обобщенной модели дисперсная система рассматривается как монолитная структура, объединяющая в единое целое гетерогенную фазу дисперсного наполнителя и полимерную матрицу (связующее), которая разделена в пространстве на три функциональные составляющие: $\varphi_n = \Theta + B + M$. Обобщенный параметр Θ (об.д.) отвечает за формирование полимерной прослойки между частицами в объеме и подвижность гетерогенной системы, а также позволяет одновременно учесть максимальную упаковку, размер, форму и содержание дисперсных частиц. Обобщенный параметр B обеспечивает монолитность системы, заполняя объем между частицами прослойками полимера, а параметр M учитывает образование граничного (межфазного) слоя и его размеры.

Впервые с использованием обобщенного параметра Θ была представлена классификация всех ДНПКМ по типам дисперсной структуры на количественном уровне: разбавленные (РС), низко-напол-

ненные (ННС), средне-наполненные (СНС), высоконаполненные (ВНС) и сверхвысоконаполненные (СВНС) [4, 5]. Установлена связь комплекса технологических и эксплуатационных характеристик ДНПКМ с типом и обобщенными параметрами дисперсной структуры.

Для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры и классификации дисперсных систем необходимы данные по упаковке и максимальному содержанию дисперсного наполнителя в ДНПКМ (параметр φ_m) [4, 5].

Теоретически для идеальных сферических частиц параметр φ_m можно связать с коэффициентом упаковки ($k_{уп}$) в объеме и типом решетки [6–8].

Учитывая многообразие форм, размеров, состояния поверхности частиц и т.д., параметр φ_m для реальных дисперсных наполнителей определяют экспериментально по известным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, маслосоемкости и пористости ДНПКМ (метод трех концентраций) [5].

Для частиц наполнителя разной формы с размером частиц более ~50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр φ_m достаточно просто определить по данным насыпной и истинной плотности ($\rho_{нас}$) с использованием ГОСТ 11035.1-93:

$$\varphi_m = \rho_{нас} / \rho_{ист} \quad (1)$$

где $\rho_{ист}$ – истинная плотность наполнителя.

Значение параметра φ_m для различных дисперсных наполнителей также можно оценить по их уплотнению под давлением в области разрушения арочных структур и агломератов [5].

При получении лаков и красок широко применяется известная методика по маслосемкости для определения параметров порошковых наполнителей [9].

Целью работы является разработка новой методики определения параметра φ_m для дисперсных наполнителей, в которой в качестве рабочей жидкости используются олигомеры (олигомероемкость), а также проведение сравнения данных, полученных по масло- и олигомероемкости.

Определение максимального содержания дисперсных частиц (φ_m) по маслосемкости и олигомероемкости

В работе [10], используя ГОСТ 21119.8-75, была предложена методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m по маслосемкости.

В отличие от ГОСТ 21119.8-75, в качестве критерия по маслосемкости было рекомендовано использовать минимальный объем льняного масла, достаточный для формирования монолитного шара из дисперсных частиц наполнителя.

Выбор льняного масла в качестве рабочей жидкости обусловлен низкой вязкостью (0,929 Па·с) и плотностью (0,98 г/см³), хорошей смачиваемостью дисперсных частиц, отсутствием химической активности, низкой летучестью и стоимостью, а также безопасностью и доступностью продукта.

Для создания ДНПКМ в качестве компонентов связующего часто используются жидкие низковязкие олигомеры, которые можно предложить для замены льняного масла при определении маслосемкости и параметра φ_m .

Замена в методике [10, 11] льняного масла на жидкий низковязкий олигомер (олигомероемкость) позволяет приблизить формируемую дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов.

В качестве рабочей жидкости (связующего) в работе был использован эпоксидный олигомер марки DER-330 (The Dow Chemical Company, США) с плотностью 1,16 г/см³ и вязкостью ~5 Па·с.

Олигомероемкость дисперсных частиц разного размера

В настоящей статье приведены данные по определению параметра φ_m , который рассчитывали по данным олигомероемкости и маслосемкости для наполнителей одной химической природы с разными размерами частиц.

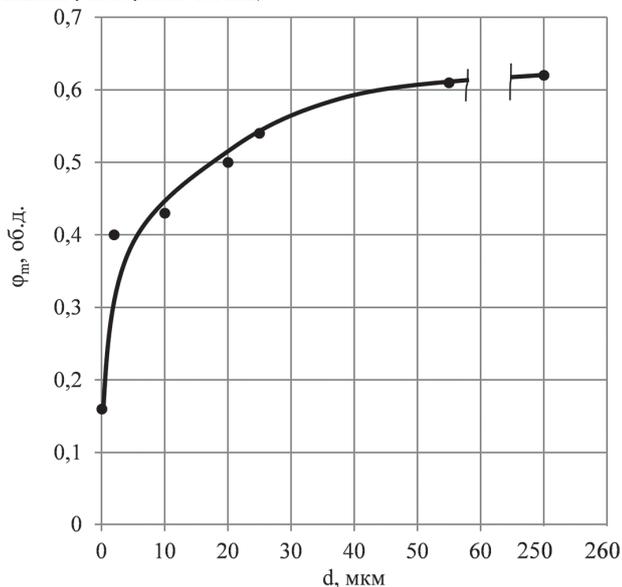


Рис. 1. Зависимость параметра φ_m для наполнителей на основе диоксида кремния разных марок от диаметра частиц.

Использовали наполнители на основе диоксида кремния (SiO₂) с диаметром частиц от 50 нм до 250 мкм различных марок: МСП-250 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 200–300 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), МСП-55 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 40–70 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), кварц А (кварц молотый пылевидный марки А, ООО «РГОК», Россия), кварц 20 (кварц молотый пылевидный марки 20, ГК «Минеральные наполнители», Россия), кварц 10 (кварц молотый пылевидный марки 10 (ГК «Минеральные наполнители», Россия), SIKRON SF800 (тонкомолотая квар-

цевая мука SIKRON марки SF800, ООО «Кварцверке Ульяновск») и БС-50 (белая сажа марки БС-50, ООО «БСК Содовая компания», Россия).

В качестве крупных частиц (с диаметром 55 и 250 мкм) были использованы узкие фракции наполнителей марок МСП-55 и МСП-250. Для дисперсных макро-, микро- и нанонаполнителей (кварц А, кварц 20, кварц 10, SIKRON SF800 и БС-50) были получены кривые распределения частиц по размерам при помощи лазерного анализатора частиц LS 13 320 MW.

Предварительно для всех частиц дисперсных наполнителей определили параметр φ_m по кривой уплотнения под давлением. С уменьшением размера частиц максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ снижается (рис. 1), однако для крупных частиц с диаметром 50–250 мкм и более оно остается постоянным и приближается к кубической упаковке для шаров (~0,64 об.д.).

При определении олигомероемкости фиксировали количество олигомера (эпоксидный олигомер марки DER-330) для перевода дисперсных наполнителей в монолитную дисперсную систему в форме шара.

По полученным данным измеряли объемный расход олигомера ($V_{ол}$) на навеску дисперсных частиц (m_H) и рассчитывали олигомероемкость (Y) в граммах на 100 г дисперсного наполнителя:

$$Y = \frac{\rho_{ол} \cdot V_{ол}}{m_H} \cdot 100 \quad (2)$$

где $\rho_{ол}$ – плотность олигомера (1,16 г/см³).

Аналогично определяли значение маслосемкости (X) для исследуемых наполнителей на основе диоксида кремния с разным диаметром частиц с использованием льняного масла.

Зависимости олигомероемкости и маслосемкости наполнителей от диаметра дисперсных частиц приведены на рис. 2.

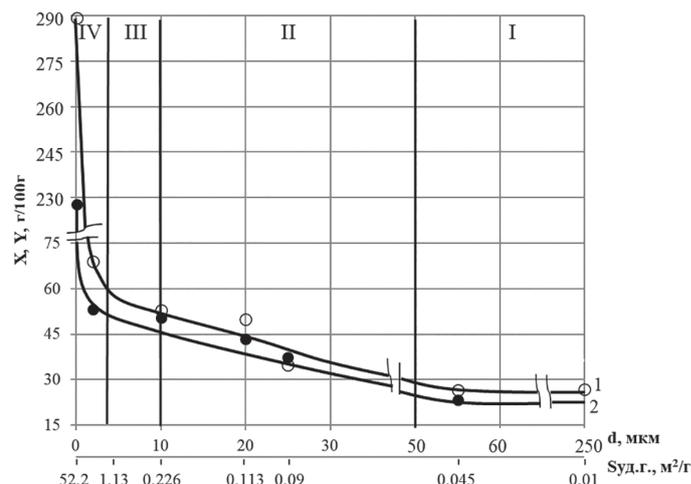


Рис. 2. Зависимость олигомероемкости (1) и маслосемкости (2) для наполнителей на основе диоксида кремния разных марок от диаметра и удельной поверхности частиц.

На зависимости масло- и олигомероемкости от диаметра дисперсных частиц можно выделить четыре характерные области.

В области I для крупных частиц (более 50 мкм) параметры X и Y практически имеют постоянное значение.

В области II при диаметре частиц от 10 мкм до 50 мкм наблюдается линейная зависимость увеличения масло- и олигомероемкости – в ~2 раза.

Область III является переходной от макрочастиц к микрочастицам – от 10 до 3 мкм.

В области IV с уменьшением размера частиц от 3 мкм до 50 нм (наночастицы) происходит резкое возрастание масло- и олигомероемкости X и Y – в ~3 раза (рис. 2).

Наблюдаемое при проведении испытаний стекание низковязкого льняного масла с крупных частиц (МСП-250) наполнителя приводит к более низким значениям параметра φ_m по маслосемкости по сравнению с олигомероемкостью.

По данным олигомероемкости (Y) можно рассчитать значение параметра φ_m для дисперсных наполнителей:

в объемных долях –
$$\varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{ол}}{Y \cdot \rho_H + 100 \cdot \rho_{ол}} \quad [\text{об.д.}] \quad (3)$$

в массовых долях –
$$\varphi_m = \frac{100}{Y+100} \quad [\text{масс. д.};] \quad (4)$$

Максимальное содержание дисперсных частиц можно также определить по известной массе (m_n), плотности (ρ_n) дисперсного наполнителя и олигомера ($m_{ол}$ и $\rho_{ол}$) по формулам:

в объемных долях –
$$\varphi_m = \frac{m_n/\rho_n}{m_n/\rho_n + m_{ол}/\rho_{ол}} \quad [\text{об. д.};] \quad (5)$$

в массовых долях –
$$\varphi_m = \frac{m_n}{m_n + m_{ол}} \quad [\text{масс. д.};] \quad (6)$$

Аналогично были рассчитаны значения параметра φ_m по маслоемкости (X) для исследуемых наполнителей на основе диоксида кремния с разным диаметром частиц.

В таблице 1 представлены сводные данные по значениям параметра φ_m , определенные по разным методикам: олигомероемкости, маслоемкости, кривой уплотнения и насыпной плотности для различных дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния (SiO_2).

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m в ДНПКМ для крупных частиц (250 мкм), полученные по насыпной плотности, кривой уплотнения, масло- и олигомероемкости, практически не различаются ($\varphi_m \approx 0,62$ об.д.), однако при использовании низковязкого льняного масла наблюдается стекание жидкости с поверхности гладких стеклянных сфер марки МСП-250, что приводит к уменьшению значения параметра φ_m по маслоемкости с 0,62 до 0,55 об.д. Представленные данные хорошо коррелируют с теоретической кубической упаковкой шарообразных частиц – 0,64 об.д.

С уменьшением размера дисперсных частиц (менее 50 мкм) значение олигомероемкости и маслоемкости возрастает, а параметра φ_m – снижается до ~0,15 об.д. (для наночастиц), что связано с увеличением поверхности частиц и формированием граничного слоя определенных размеров.

Для макро- (от 10 до 50 мкм) и микрочастиц (от 3 до 10 мкм) значения параметра φ_m , определенные по олигомероемкости, маслоемкости и кривой уплотнения, практически не отличаются друг от друга (не более ~10%), что позволяет судить о разрушении арочных структур и агломератов из исходных частиц наполнителя при проведении эксперимента данным методом и использовании различных рабочих жидкостей.

В случае наночастиц с размерами менее 100 нм наблюдается резкий рост удельной поверхности наполнителя, увеличение олигомероемкости и маслоемкости, снижение параметра φ_m до ~0,15 об.д., причем значения параметра φ_m по олигомероемкости, маслоемкости и кривой уплотнения практически не различаются.

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя, определенные по насыпной плотности для макро-, микро- и наночастиц, не коррелируют с данными, полученными другими методами (таблица 1). Расхождение связано с образованием арочных структур и агломератов из частиц наполнителя, что не позволяет получать достоверные значения параметра φ_m .

Из полученных данных следует, что метод определения параметра φ_m по насыпной плотности практически нельзя использовать для частиц с размером менее ~50 мкм.

Анализ обобщенных данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 1 и 2, позволяет представить зависимость параметра φ_m , определенного по масло- и олигомероемкости для исследованных

наполнителей на основе диоксида кремния с разными размерами частиц от параметров X и Y (рис. 3), в следующем виде:

$$\varphi_m = 0,85 \cdot \exp(-X/45) + 0,15; \quad (7)$$

$$\varphi_m = 0,75 \cdot \exp(-Y/60) + 0,15. \quad (8)$$

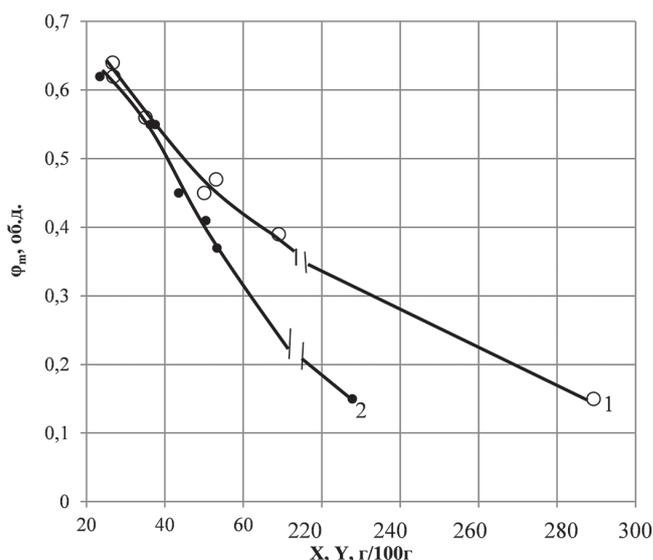


Рис. 3. Зависимость параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с разным размером частиц от значения олигомероемкости (1) и маслоемкости (2).

Следует отметить, что значения параметра φ_m , определенные по маслоемкости и олигомероемкости, практически для всех дисперсных наполнителей совпадают, что позволяет рекомендовать методику по олигомероемкости к практическому применению.

Таким образом, по олигомероемкости, как и по маслоемкости, можно получить надежные результаты по значению максимального содержания дисперсного наполнителя в ДНПКМ, в том числе и для крупных частиц с гладкой поверхностью, с наименьшими временными и материальными затратами.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости олигомероемкости (Y), маслоемкости (X) и параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния от диаметра частиц.

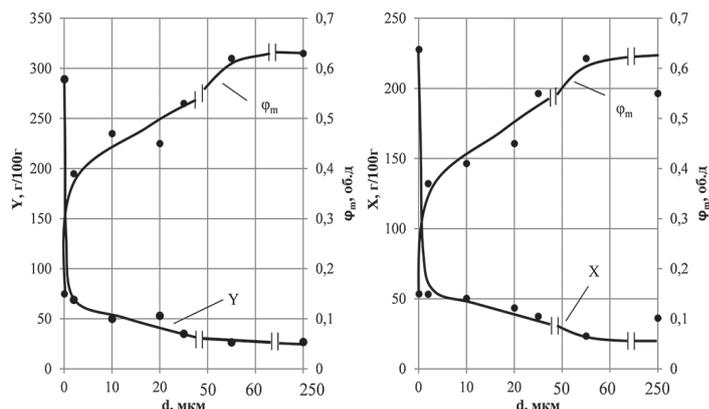


Рис. 4. Зависимость олигомероемкости Y (а), маслоемкости X (б) и параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния от диаметра частиц.

Таблица 1. Значения параметра φ_m для дисперсных наполнителей, полученные по разным методикам, включая олигомероемкость и маслоемкость.

Наполнитель	Размер частиц, мкм	$\rho_{нас}$, г/см ³	$\rho_{ист}$, г/см ³	Значение параметра φ_m (об.д.), определенное по различным методикам			
				$\rho_{нас}$	кривая уплотнения	маслоемкость	олигомероемкость
МСП-250	250	1,47	2,45	0,62	0,62	0,55*	0,62
МСП-55	55	1,37	2,45	0,56	0,61	0,62*	0,63
Кварц А	25	1,23	2,65	0,46	0,54	0,55	0,56
Кварц 20	20	0,89	2,65	0,46	0,50	0,51	0,51
Кварц 10	10	0,73	2,65	0,28	0,43	0,41	0,47
SIKRON SF800	2	0,42	2,65	0,16	0,40	0,37	0,39
БС-50	50 нм	0,23	2,30	0,10	0,16	0,15	0,15

* Примечание: наблюдается стекание льняного масла с крупных стеклянных частиц наполнителя.

Масло- и олигомероемкость для дисперсных наполнителей снижаются с увеличением размера частиц, а максимальное содержание дисперсного наполнителя (параметр φ_m) возрастает.

Основным преимуществом использования метода определения максимального содержания дисперсного наполнителя по олигомероемкости является возможность приблизить дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов. Использование олигомера в методике в качестве рабочей жидкости позволяет корректно определять значение параметра φ_m для дисперсных частиц практически с любой морфологией поверхности и размеров.

По значению максимального содержания дисперсного наполнителя можно рассчитать обобщенные и приведенные параметры дисперсной структуры ПКМ, провести их классификацию и связать свойства материала с типом и обобщенными и приведенными параметрами структуры.

Алгоритм проектирования ДНПКМ с разными типами структур по данным олигомероемкости дисперсных наполнителей

1. Значение олигомероемкости Y , г/100 г, определить экспериментально с использованием ГОСТ 21119.8-75 и установленного критерия (шар) для дисперсных наполнителей [5], в качестве рабочей жидкости выбрать низковязкий олигомер, например, эпоксидный олигомер марки DER-330:

$$Y = \frac{\rho_{ол} V}{m_n} \cdot 100 = \frac{m_{ол}}{m_n} \cdot 100, \text{ [г/100 г]} \quad (9)$$

где $\rho_{ол}$ – плотность олигомера, г/см³; $V_{ол}$ – объем олигомера, см³; $m_{ол}$ – масса олигомера, г; m_n – масса наполнителя, г.

2. По значениям олигомероемкости (Y) рассчитать параметр φ_m для дисперсного наполнителя в объемных и массовых долях по соответствующим формулам:

$$\varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{ол}}{Y \cdot \rho_n + 100 \cdot \rho_{ол}} \quad [\text{об. д.}], \quad (10)$$

$$\varphi_m = \frac{100}{Y + 100} \quad [\text{масс. д.}] \quad (11)$$

По полученному значению параметра φ_m (об.д.) рассчитать обобщенные (Θ , B) и приведенные (Θ/B , Θ/S_n) параметры структуры и составы ДНПКМ, а также определить, согласно классификации, типы дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) с реальным наполнителем на основе практически любой полимерной матрицы [4].

Выводы

В статье предлагается методика определения максимального содержания дисперсных частиц (параметр φ_m) в ДНПКМ по олигомероемкости, основанная на ГОСТ 21119.8 – 75, с установленным критерием – формирование шара. В качестве рабочей жидкости предложено использовать низковязкие олигомеры, например, эпоксидный олигомер марки DER-330 (вязкость до ~5 Па·с).

Получены экспериментальные данные по олигомероемкости (Y , г/100 г) и максимальному содержанию (параметр φ_m , об. д.) дисперсных наполнителей в ДНПКМ на основе диоксида кремния с частицами разного размера от 50 нм до 250 мкм.

Проведен сравнительный анализ значений параметра φ_m , полученных по олигомероемкости и маслосоемкости, на примере дисперсных наполнителей одной природы (диоксид кремния) и разных размеров частиц.

Установлены зависимости олигомероемкости и маслосоемкости от размера и удельной поверхности частиц наполнителей на основе диоксида кремния, а также предложены уравнения для расчета параметра φ_m как функции масло- и олигомероемкости дисперсных частиц.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

Литература

1. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор)/А.Е. Сорокин, В.А. Сагомонова, А.П. Петрова, Л.В. Соловьянчик. – М.: Труды ВИАМ. – 2021. – №3 (97).
2. Влияние состава и структуры на механические свойства перспективных эластомерных композитов с минеральными наполнителями на основе диоксида кремния и углерода: механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред / Корнев Ю.В., Валиев Х.Х., Власов А.Н., Карнет Ю.Н., Семенов Н.А. – Москва, 2021. – С. 70–76.
3. Валуйских Я.Е. Наполненные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы //Международная научно-техническая конференция молодых ученых. – 2020. – С. 7047–7051.
4. Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties. 2020. Vol. 54, №6. P. 1290–1296.
5. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, № 1. С. 62–66.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир. 1982, – с. 368.
7. Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3, С. 401.
8. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие). М.: Химия, 1981, 736 с.
9. Брок Т., Гротеклиус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пейнт-Медиа, 2004, 548 с.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах. – Клеи. Герметики. Технологии. 2022, №3, С.18–24.
11. Брок Т., Гротеклиус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пейнт-Медиа, 2004, 548 с.

Исследования термических характеристик полифениленсульфидов

The Investigation the thermal characteristics of polyphenylene sulfides

E.V. КАЛУГИНА¹, В.В. БИТТ¹, А.В. САМОЯДОВ², Ю.Г. ПАРШИКОВ²

E.V. KALUGINA¹, V.V. BITT¹, A.V. SAMORYADOV², YU.G. PARSHIKOV²

¹ Группа ПОЛИПЛАСТИК, Москва, Россия

² Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия.

¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

² Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

bitt@polyplastic.ru

В статье представлены результаты исследования химической структуры, низкомолекулярных примесей и термостабильности по ТГА/ДТА отечественных полифениленсульфидов (ПФС), различающихся молекулярной массой, и их импортных аналогов. Показано, что отечественные образцы практически идентичны импортным аналогам и могут быть использованы в качестве связующего для высоконаполненных армированных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения.

Ключевые слова: полифениленсульфиды, термостойкость, термический анализ, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия

The article presents the results of a study of the chemical structure, low molecular weight impurities and heat stability according to TGA/DTA of domestic polyphenylene sulfides (PPS) with different molecular weight and their imported analogues. It is shown that domestic samples are almost identical to imported analogues and can be used as a binder for highly filled reinforced polymer composite materials for structural purposes.

Keywords: polyphenylene sulfides, heat stability, the thermal analysis, IR spectroscopy, analysis by the chromatography-mass spectrometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29

Благодаря высокому уровню термических, прочностных и эксплуатационных свойств, способности перерабатываться методом литья под давлением в сочетании с доступностью исходного сырья, относительной простоте синтеза и низкой стоимости полифениленсульфиды (ПФС) нашли широкое применение практически во всех отраслях промышленности, а объемы их производства устойчиво развиваются с темпами роста 10–15% год [1–5].

Переработка ПФС из расплава в изделия осуществляется при температурах 310–345°C, температура допустимой длительной эксплуатации изделий составляет 240°C, а кратковременной – 270°C, т.е. в условиях, способствующих протеканию процессов термической и термоокислительной деструкции [2, 6–8], что может отрицательно повлиять на сохранность свойств материалов и эксплуатационную надежность изделий, поэтому исследования термического поведения ПФС как в расплаве (при переработке), так и в твердом состоянии (при эксплуатации) представляют повышенный практический интерес.

В данной статье представлены результаты исследований термических и технологических характеристик ПФС разной молекулярной массы и производителей.

Объекты исследований

Для проведения исследований нами были использованы:

- опытные отечественные полифениленсульфиды линейного строения, характеристика которых приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика полифениленсульфидов.

	Марка (обозначение) образца ПФС				
	ПФС-30	ПФС-40	ПФС-110	ПФС-145	ПФС-250
ПТР*, г/10 мин.	29,6	39,8	110,8	145,0	254,2

* показатель текучести расплава (ПТР) определен при 316°C и нагрузке 5 кг.

- полифениленсульфид линейного строения марки PPS Torelina-L2840 с ПТР = 487,7 г/10 мин. компании Toqay (Япония).
- полифениленсульфиды линейного строения марок NHU-PPS 1230 и NHU-PPS 1330C с ПТР, равным 150 и 309,7 г/10 мин., соответственно, компании Zhejiang NHU Special Materials Co., Ltd. (КНР).

Методы и методики исследований

Исследование термических характеристик полимеров проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) на воздухе при динамическом нагреве со скоростями 2, 5, 10 и 20°C/мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 1/с.

Реологические испытания согласно ISO 1133 проводили на капиллярном вискозиметре модели SB50 фирмы Instron CEAST (Италия–Англия) с использованием капилляра $d = 1$ мм, $L = 20$ мм.

Показатель текучести расплава полимеров измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Великобритания).

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом ДСК на приборе DSC 6000 (Perkin Elmer, США) по ГОСТ Р 56724-2015, часть 3.

ИК-спектры полимеров снимали на Фурье-инфракрасном спектрометре модели IS50 фирмы Thermo Nicolet (США).

Качественный состав выделяющихся при нагревании летучих соединений определяли методом ГХ-МС с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Scientific (США): газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка TG-5MS фирмы Thermo Scientific длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,5 мкм; газ-носитель – гелий, со скоростью потока

1 мл/мин, инжектор – с делением потока/без деления потока (split/splitless) в режиме деления потока, температура инжектора 280°C, температура переходной линии 280°C, температура ионного источника 200°C. Программируемое изменение температуры термостага газового хроматографа: 5 минут изотерма при 50°C, нагрев со скоростью 10°C/мин до 280°C, 10 минут изотерма при 280°C.

Навеску образца полимера массой 50 мг помещали в вial, герметично закрывали обжимной металлической крышкой и нагревали при температуре 200°C в течение 1 часа с периодическим встряхиванием, пробу отбирали парофазным методом с помощью автоматической приставки для парофазного анализа TriPlusRSH Autosampler фирмы Thermo Scientific.

В режиме прямого ввода исследовали полимер и его экстракт в хлороформе. Образец в виде порошка или упаренного экстракта помещали в лодочку, вводили непосредственно в ионный источник масс-спектрометра и нагревали от 30 до 450°C со скоростью 10°/мин.

Термические характеристики полимеров

По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе, начало массовых потерь всех исследованных опытных ПФС наблюдается в диапазоне от 483 до 488°C (потери массы 1,72–2,37 мас.%) и не зависит от молекулярной массы полимера (табл. 2). При увеличении скорости нагрева от 2 до 20°C/мин. отмечается закономерное смещение температур начала и окончания разложения в область более высоких температур (табл. 2, рис.1–4).

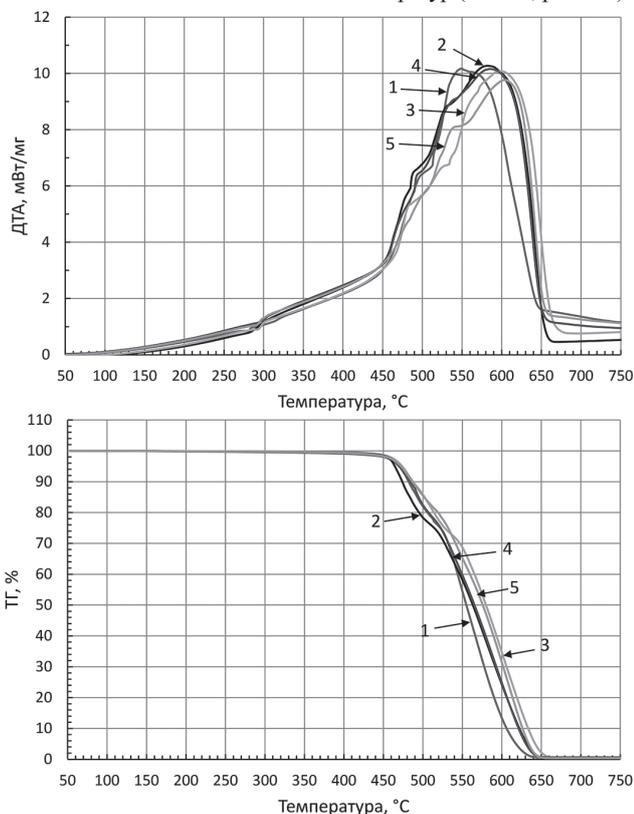


Рис. 1. Термограммы ДТА (сверху) – ТГА (снизу) на воздухе при скорости нагрева 2°C/мин. образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

Таблица 2. Данные динамического ТГА ПФС на воздухе при скорости нагрева 10°C/мин.

Наименование показателя	Марка (обозначение) полифениленсульфида							
	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС-30	ПФС-40	ПФС-145	ПФС-110	ПФС-250
Температура начала разложения на 1-й стадии, °C	490	480,81	478	487	485	485	483	488
Массовые потери, %	3,28	2,78	2,35	2,34	2,22	2,2	1,72	2,37
Температура окончания 1-й стадии, °C	556	544,08	536	557	545	545	551	546
Массовые потери, %	30,94	32,6	27,78	29,37	25,02	25,67	26,63	24,31
Температура начала 2-й стадии разложения, °C	595	597,74	588	595	593	593	609	605
Массовые потери, %	39,13	40,28	36,4	35,01	33,44	31,4	35,31	33,39
Температура полного разложения, °C	803	824	807	806	819	819	850	853

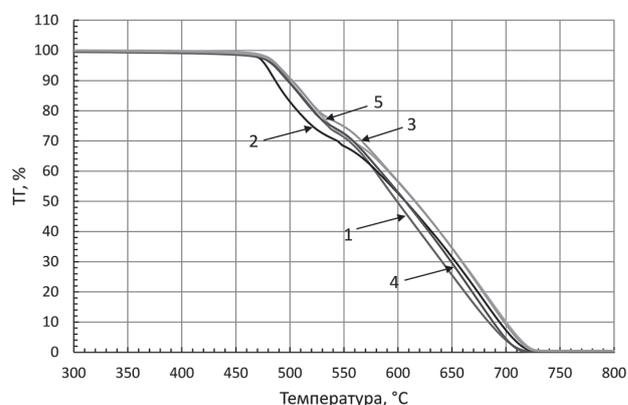


Рис. 2. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 5°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

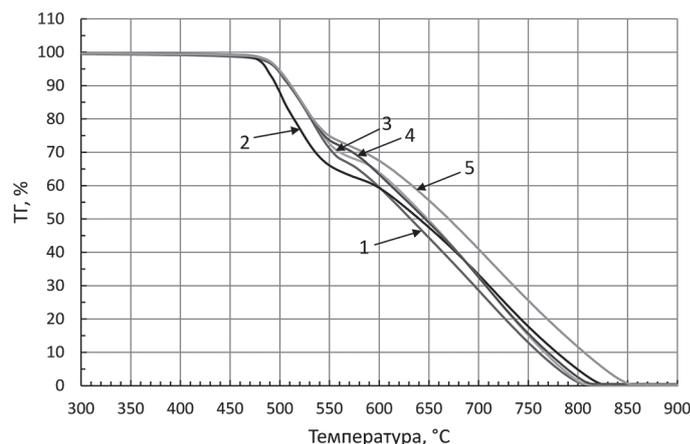


Рис. 3. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 10°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

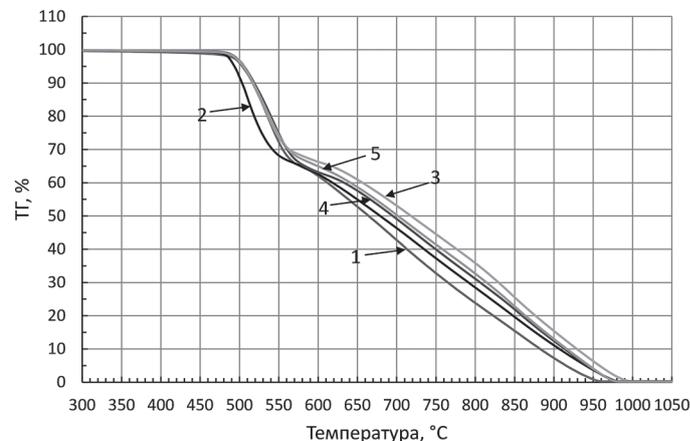


Рис. 4. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 20°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

При этом если на первой стадии разложения (до 30% потери массы) деструкция протекает практически с одинаковой скоростью

(судя по наклону кривой ТГА) и не зависит от скорости нагрева, то на второй стадии при температурах выше 600°C скорость разложения изменяется: с увеличением скорости нагрева кривая массовых потерь становится более пологой, т.е. процесс замедляется (рис. 1–4).

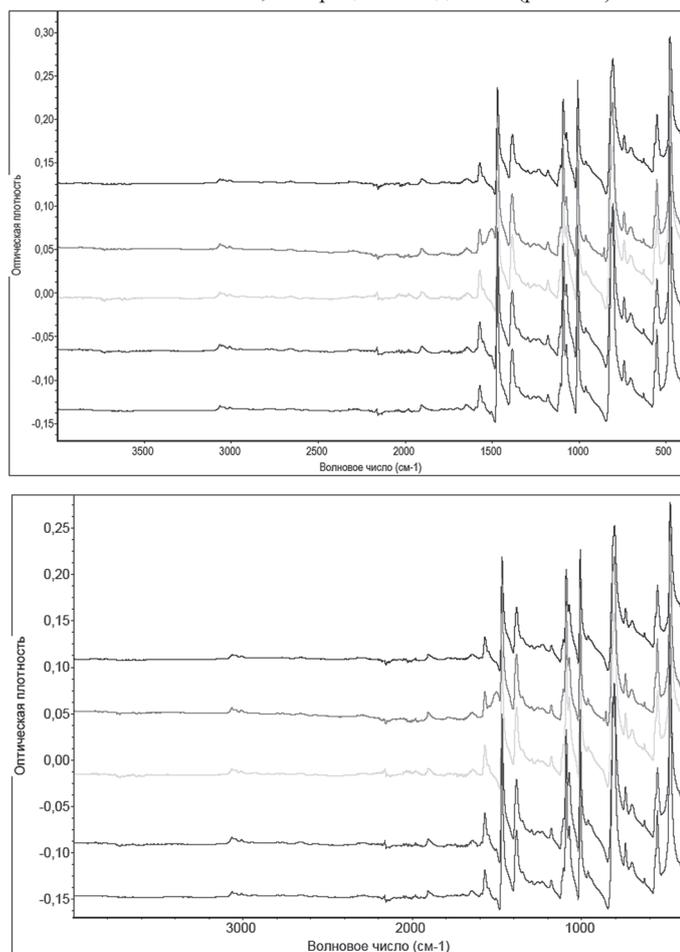


Рис. 5. ИК-спектры импортных и опытных отечественных ПФС (снизу вверх): PPS Torelina-L2840; NHU-PPS 1230; ПФС-30; ПФС-145; ПФС-250.

Такой характер термоокислительной деструкции ПФС обусловлен тем, что на первой стадии термоокислительной деструкции, связанной с поглощением кислорода, происходит образование эндоперекисей (пероксидная группа внутри ароматического цикла), приводящих к разрыву основной цепи полимера, появлению свободных радикалов с последующим разветвлением и сшиванием макроцепей [9–10], приводящим к формированию термически более стабильной структуры (ступень при 590–610°C). На второй стадии термоокислительной деструкции (650–850°C) наблюдается полное сгорание ПФС практически без образования коксового остатка.

Деструкция ПФС на воздухе в исследованном температурном диапазоне, согласно данным дифференциального термического

Таблица 3. Качественный состав органических примесей в ПФС.

Наименование вещества	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС-30, ПФС-40, ПФС-145, ПФС-110, ПФС-250
1,2-Дихлорбензол	√	-	-	√
1,4-дихлорбензол	-	√	√	√
N-метил-2-пирролидон	√	√	√	√
4-хлор-N-метилбензамин	√	-	-	-
3-хлор-N-метилбензамин	-	√	√	-
2-хлор-N-метилбензамин	-	-	-	√
4,4'-дихлордифениленсульфид	√	-	-	-
Додекан	√	√	√	√
Декан	-	-	-	√
N,N-диметилформамид	-	√	√	√
Метилтиобензол	√	√	√	-
p-Хлоранилин	-	√	√	-
Дифенилсульфид	-	√	√	-
p-Ксилол	√	√	√	√

анализа (ДТА), сопровождается мощным экзотермическим эффектом, а кривая ДТА имеет «размытый» неструктурированный вид (рис. 1).

Согласно данным ИК-спектроскопии, структура исследованных отечественных ПФС одинакова, не зависит от молекулярной массы и практически идентична импортным аналогам (рис. 5).

Слабая зависимость термических характеристик ПФС от молекулярной массы, значимо влияющей на механические свойства, объясняется, на наш взгляд, тем, что простая химическая структура ПФС, состоящая из повторяющихся бензольных колец, соединенных атомами серы, не имеет явных термически лабильных структур, вследствие чего процесс деструкции ПФС, как установлено в работе [11], определяется прочностью арил-S-арил связей основной полимерной цепи и не зависит от среды испытаний (воздух или инертный газ).

Анализ летучих продуктов, выделяющихся при термическом воздействии

Идентификация летучих продуктов и примесей, содержащихся в полимерах (остатки растворителей от синтеза и промывки полимеров, влага, сорбируемая при хранении и т.д.), очень важна для материалов, перерабатываемых из расплава, поскольку состав примесей влияет, прежде всего, на их термостабильность в расплаве. Причем примеси различного состава могут по-разному влиять на свойства, например, если в процессе синтеза в качестве побочных продуктов образуются пероксиды или гидроксилмины, то при экструзии и компаундировании могут протекать реакции сшивания, а остатки плавких растворителей, таких как дифенилсульфон, могут пластифицировать полимер, облегчая его перерабатываемость, но снижают его термостабильность [12–13].

Качественный состав летучих соединений, выделяющихся при нагревании полимеров (200°C, 1 ч), определяли на хромато-масс-спектрометре фирмы Thermo Scientific: газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ.

Как видно из данных таблицы 3, в которой сведены данные хромато-масс-спектрометрии, в составе летучих соединений образцов ПФС (за исключением PPS TM-Torelina-L2840 и отечественного ПФС-30) присутствует диметилформамид, используемый для отмывки полимера после синтеза. Также во всех образцах с довольно высокой интенсивностью присутствуют пики N-метил-2-пирролидона, применяемого в качестве растворителя, в котором проводится получение ПФС.

Кроме того, во всех образцах в значительно меньшей степени присутствуют предельные n-алканы (ундекан, додекан, тетрадекан), а также o- и p-ксилол, являющиеся, вероятнее всего, органическими примесями в используемых при производстве ПФС растворителях.

В восьми образцах (PPS Torelina-L2840, NHU-PPS 1230, NHU-PPS 1330C, ПФС-40, ПФС-145, ПФС-110 и ПФС-250) обнаружены следовые количества хлорзамещенных бензолов: 1,4-дихлорбензол, являющийся исходным мономером при синтезе полифениленсульфида, и 1,2-дихлорбензол – изомер, трудно отделяемый от 1,4-дихлорбензола. В зарубежных образцах ПФС обнаружены

Таблица 4. Температуры пиков плавления ПФС при различных скоростях нагрева.

Скорость подъема температуры, К/мин	Марка (обозначение) полифениленсульфида							
	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС- 30	ПФС- 40	ПФС-110	ПФС- 145	ПФС- 250
2	280,3	280,8	290,1	292,7	291,4	292,7	292,1	290,1
5	279	290	289	291	291	290	290	290
10	278	287	289	291	291	290	290	290
20	272	281	284	287	286	292	290	283

примеси дифенилсульфида и 4,4'-дихлордифенилсульфида, отсутствующие в отечественных полимерах.

Состав летучих продуктов, выделившихся из расплавов исследованных ПФС при 10-минутной выдержке (технологическое время нахождения полимера в расплаве при переработке) при 320°C, практически не изменился по сравнению с 60 мин. выдержкой при 200°C.

Результатами хромато-масс-спектрометрического исследования образцов ПФС установлено, что из исследованных полимеров при высоких температурах выделяются летучие продукты, представляющие, в основном, остатки растворителей, используемых при проведении поликонденсации и очистки полимера.

Технологические характеристики

Температуры пиков плавления исследованных образцов ПФС, измеренные из кривых ДТА при синхронном ТГА/ДТА анализе на приборе STA 449 F5 Jupiter, несущественно зависят от скорости нагрева от 2 до 20°C/мин (таблица 4). У изученных ПФС, за исключением PPS Torelina-L2840 и NHU-PPS 1230, температуры пиков плавления и характер их изменения от скорости нагрева практически идентичны, что свидетельствует о формировании в них практически одинаковой кристаллической составляющей надмолекулярной структуры. При этом следует отметить, что небольшое расхождение в температурах пиков плавления образцов ПФС может быть обусловлено разной скоростью кристаллизации, что может отразиться на морфологии полимера [9].

Исследование реологических характеристик в диапазоне скоростей сдвига 500–2000 1/с (капиллярный реовискозиметр CEAST SMART RHEO 5000, 316°C, капилляр D = 1 мм), охватывающем весь диапазон значений скоростей сдвига при экструзии и литье под давлением, показал, что при увеличении скорости сдвига вязкость отечественных образцов несколько понижается (рис. 6), в то время как у импортных практически остается неизменной, что мо-

жет быть обусловлено разным количеством содержания остатков растворителя (N-метилпирролидона, диметилформамида) в исходных образцах.

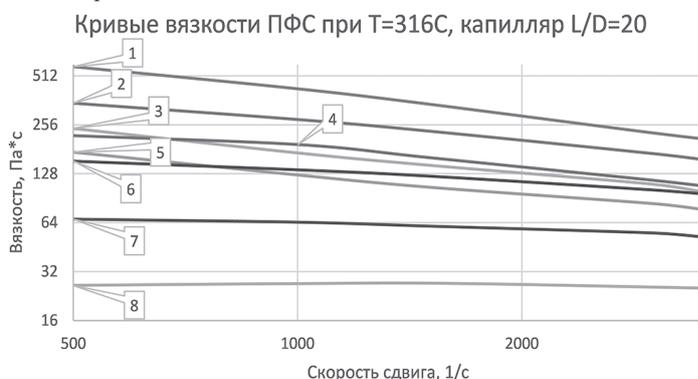


Рис. 6. Зависимость вязкости расплава ПФС от скорости сдвига (1 – ПФС ПТР-25, 2 – ПФС ПТР-40, 3 – ПФС ПТР-90, 4 – ПФС ПТР-120, 5 – ПФС ПТР-180, 6 – NHU 1230C, 7 – NHU 1330C, 8 – Torelina L2840).

Анализ вязкости расплава исследованных ПФС по показателям текучести расплава (нагрузка 5 кг) при разных температурах приведен на рис. 7.

Характер изменения ПТР для всех исследованных образцов ПФС, за исключением PPS Torelina-L2840, одинаков: с повышением температуры в интервале от 286 до 316°C значение ПТР увеличивается. У образца PPS Torelina-L2840 в указанном диапазоне температур изменение ПТР проходит через максимум при температуре 306°C. С ПТР PPS Torelina-L2840 закономерно возрастает, а при 316°C, вероятнее всего, процессы термоокислительной высокотемпературной сшивки [9] становятся преобладающими над естественным снижением вязкости с ростом температуры, что и приводит к повышению вязкости и снижению значения ПТР.

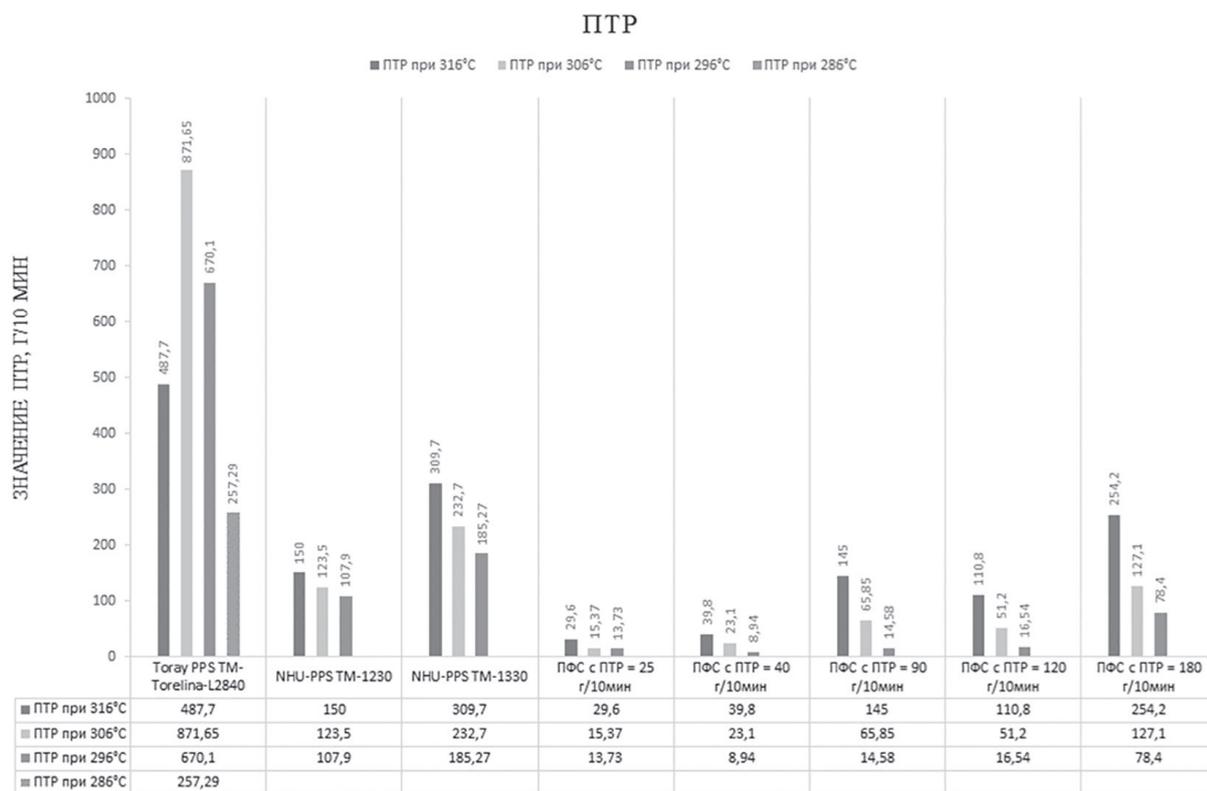


Рис. 7. Зависимость ПТР полифениленсульфидов от температуры.

Заключение

Из результатов проведенных исследований следует, что химическая структура ПФС не имеет явных термически лабильных структур, вследствие чего термические характеристики ПФС слабо зависят от молекулярной массы, значимо влияющей на механические свойства, и определяются чистотой полимера. По уровню термических и технологических характеристик опытные отечественные образцы ПФС не уступают лучшим мировым аналогам.

Для улучшения термических и технологических свойств ПФС, предназначенных для переработки методами литья под давлением и экструзии, необходимо совершенствовать технологию их производства, исключая наличие в полимерах остатков растворителей и других летучих продуктов. Отечественные образцы ПФС практически идентичны импортным аналогам и могут быть использованы в качестве связующего для высоконаполненных армированных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.
3. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. – 2013. – № 10(109). – С. 24–30.
4. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика–2017. – Москва, 24–27 января 2017 / сайт: plastinfo.ru.
5. Дженни Бикша. Использование композитных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической индустрии // Вестник электроники. – 2014. – № 1(47). – С. 24–27.
6. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полифениленсульфидов // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской научной конференции. г. Звенигород, 10–14 декабря 2018 г.». – М.: МЦАИ РАН, 2018. – С. 227–235.
7. Баранов А.Б., Цепенко И.Н., Петроградский А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Реологические свойства и термостабильность литьевых композиций на основе полифениленсульфидов // Тонкие химические технологии. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 100–104.
8. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – № 3–4. – С. 42–45.
9. Lee S., Kim D.-H. Effect of Curing Poly(p-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2013. – № 3. – P. 145–149.
10. Иванов В.Б., Битт В.В., Калугина Е.В., Солина Е.В., Саморядов А.В. Кинетика фото- и термодеструкции стеклонаполненного полифениленсульфида // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы 14-й Всероссийской научной конференции. г. Агой, 16–20 сентября 2019 г. – М.: МЦАИ РАН, 2019. – С. 39–47.
11. Gavalyan V.B., Zhuravleva I.V. Pavlova S.-S.A., Nedel'kin V.I., Sergeyev V.A. Thermal degradation mechanism of poly-p-phenylene sulphides // Polymer Science U.S.S.R. Volume 22, Issue 9, 1980, Pages 2327–2338. DOI :10.1016/0032-3950(80)90101-X.
12. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. – 368 с.
13. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.

Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов

Synthesis of phosphazene methacrylate oligomers and their use for modification of dental composite materials

Ю.В. БИЛИЧЕНКО¹, ВУ СУАН ШОН¹, ФАМ ВАН ТХУАН¹, И.С. СИРОТИН¹,
В.В. КИРЕЕВ¹, В.П. ЧУЕВ², Б.В. КЛЮКИН², В.Ф. ПОСОХОВА²
YU.V. BILICHENKO¹, VU XUAN SON¹, PHAM VAN THUAN¹, I.S. SIROTIN¹,
V.V. KIREEV¹, V.P. CHUEV², B.V. KLYUKIN², V.F. POSOKHOVA²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² АО ОЭЗ «ВЛАДМИВА», Белгород, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² JSC «VLADMIVA» Experimental Plant, Belgorod, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

Реакцией эпокси фосфазенов с метакриловой кислотой синтезированы метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры (МФО), использованные для модификации стоматологических восстановительных материалов.

Введение 10–15 мас.% МФО в базовый состав бис-метакрилатного связующего позволяет существенно повысить адгезию модифицированных отвержденных композиций к тканям зуба и металлам, а также улучшить водостойкость при сохранении требуемых ГОСТ-ом показателей прочности и других физико-химических характеристик.

Ключевые слова: фосфазенметакрилатный олигомер, стоматологический композит, бис-ГМА, физико-механические свойства

The reaction of epoxyphosphazenes with methacrylic acid was used to synthesize methacrylate-containing phosphazene oligomers (MPO) used to modify dental restorative materials.

The introduction of 10–15 wt.% MPO into the base bis-methacrylate binder composition can significantly increase the adhesion of modified cured compositions to tooth tissues and metals, as well as improve water resistance while maintaining the required strength indicators and other physicochemical characteristics required by GOST.

Keywords: phosphazene methacrylate oligomer, dental composite, bis-GMA, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33

В последние годы проводятся интенсивные поиски новых полимерных композитов восстановительного стоматологического назначения [1, 2]. Наиболее распространенным базовым связующим для таких композиций является смесь 4,4'-бис-(метакрилокси-2-гидроксипропоксидифенил)-2,2-пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) [3–5].

Для улучшения физико-механических свойств композиций на основе указанного связующего применяют различные модифицирующие добавки, в большинстве случаев – функциональные кремнийорганические олигомеры [6–11]. Так, при введении в базовое бисметакрилатное связующее до 15 мас.% метакрилатсодержащих олигосилсеквioxанов [10, 11] существенно повышаются механические характеристики отвержденных композиций, однако не достигается требуемая величина адгезии к тканям зуба и металлам.

Поэтому представлялось перспективным использовать для модификации связующего бис-ГМА + ТГМ-3 метакрилатсодержащие олигофосфазены, которые ранее были синтезированы взаимодействием гидроксиарилциклотрифосфазенов (ГАРФ) с метакрилоилхлоридом [12]. Однако последний является малодоступным, дорогим и неудобным в работе вследствие гидролитической нестабильности.

Поэтому нами предложен альтернативный метод получения фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров по схеме 1.

Характеристики синтезированных на стадии Б смесей исходных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) представлены в табл. 1. Их строение было подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ³¹P, а также лазерными масс-спектрами [13–19].

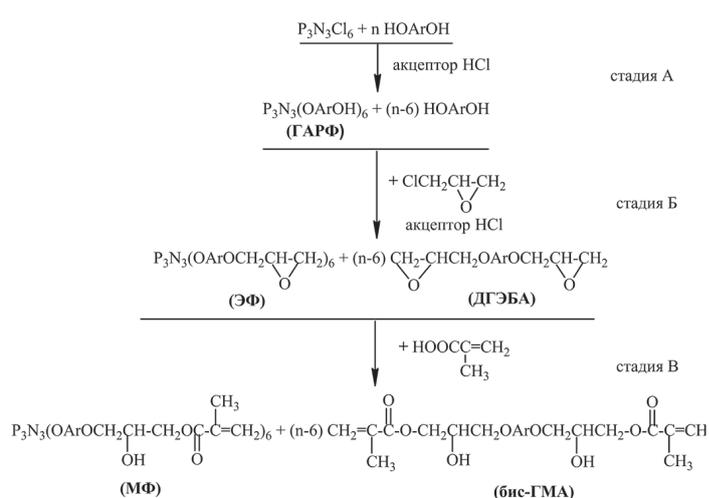


Схема 1.

Взаимодействие смеси эпоксидов ЭФ и ДГЭБА с избытком метакриловой кислоты приводит к образованию двухкомпонентной системы МФ + бис-ГМА, обозначенной ниже как ФМО-*n*, где *n* = 12, 16 и 24. Число *n* после аббревиатуры ФМО обозначает число молей бисфенола А на 1 моль гексахлорциклотрифосфазена при синтезе исходных эпоксидов, т.е. определяет долю МФ в смеси с бис-ГМА.

Присоединение МАК к смеси эпоксидов контролировали по ЯМР ¹H-спектрам, а также по данным функционального анализа

(табл. 2). Как видно из этой таблицы, содержание МФ и бис-ГМА в образующихся ФМО соответствует содержанию их предшественников в исходном ФЭО, хотя содержание метакриловых групп (бромное число) несколько ниже расчетного для смесей $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ и бис-ГМА различного состава, особенно для олигомера ФМО-12.

Таблица 1. Характеристики исходных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ЭФ + ДГЭБА).

Мольное соотношение ГХФ:ДФП при синтезе гидроксиарил-оксифосфазенов	Обозначение	Содержание фосфора, %	Эпоксидное число *, %	Содержание в ФЭО фосфазеновой фракции ЭФ**
1:12	ФЭО-12	2,40	18,6/20,0	59/47
1:16	ФЭО-16	1,79	20,1/21,3	46/35
1:24	ФЭО-24	1,17	21,6/22,7	32/23

* в числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

** в числителе – найдено по содержанию эпоксидных групп, в знаменателе – вычислено по количеству исходных компонентов.

Таблица 2. Синтезированные фосфазенметакрилатные олигомеры ФМО-n (МФ+бис-ГМА).

Обозначение	Бромное число *, г Вг/100 г	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас. %		
		вычислено **	найдено	
			по содержанию фосфора	по ЯМР 1H -спектрам ***
ФМО-12	56,1/58,0	43	32	38
ФМО-16	53,5/55,7	31	26	29
ФМО-24	51,0/53,1	20	20	23

* в числителе – найдено, в знаменателе – вычислено;

** по соотношению исходных веществ;

*** по соотношению интенсивностей сигналов протонов групп $C=CH_2$ (метакриловые радикалы) и CH_3 (изопропилиденовые группы).

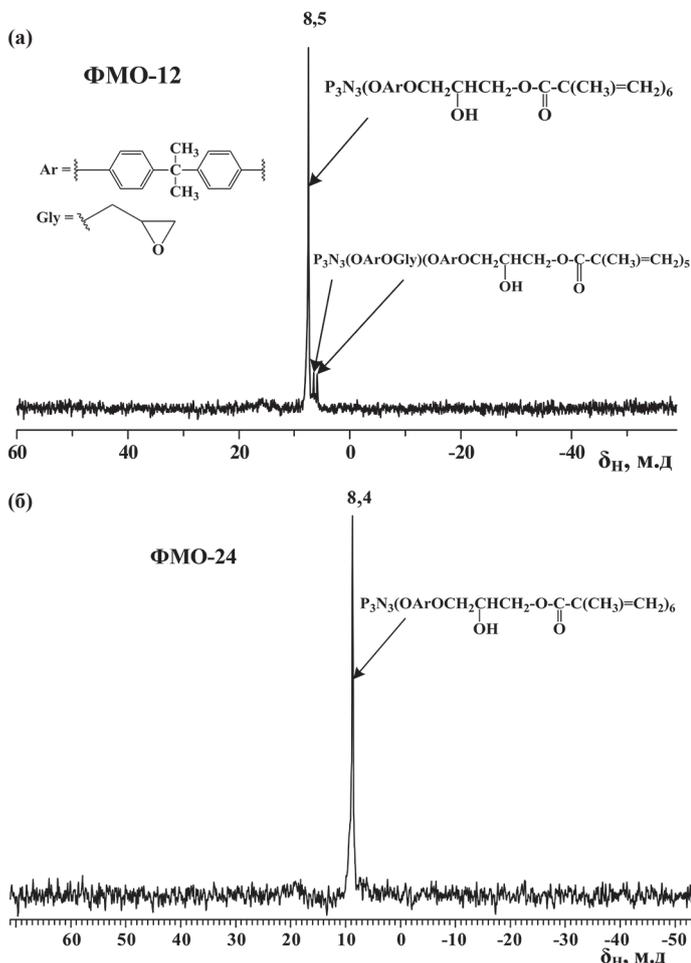


Рис. 1. ЯМР ^{31}P -спектры: ФМО-12 (а) и ФМО-24 (б) [20].

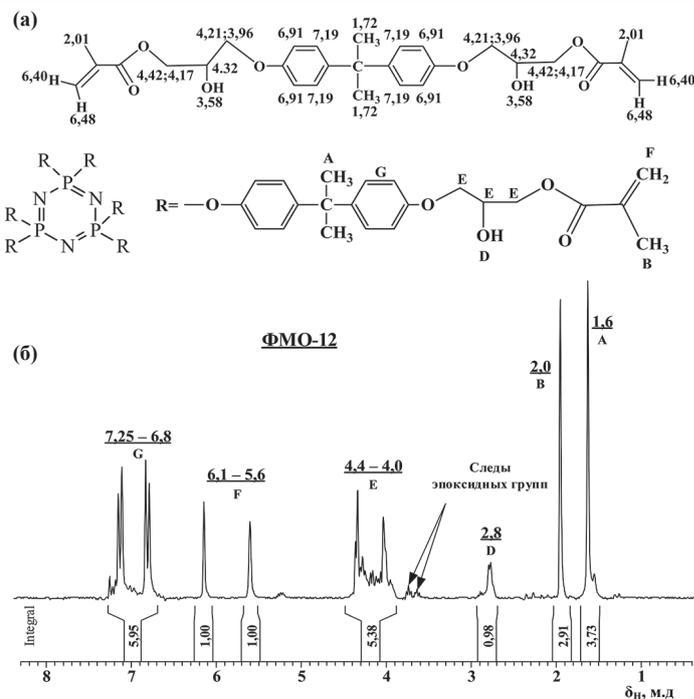


Рис. 2. ЯМР 1H -спектры продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном отношении эпоксидные группы: МАК = 1:1,3.

а – расчетные значения δ_H по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076; б – экспериментальный спектр ФМО-12 [20].

Сопоставление ЯМР ^{31}P -спектров исходных ФЭО и образующихся из них ФМО (рис. 1) позволяет сделать вывод о полном протекании реакции метакрилатирования в случае олигомеров ФМО-16 и ФМО-24, спектры которых характеризуются наличием синглетного сигнала $\delta_p = 8,4$ м.д. В то же время ЯМР ^{31}P -спектр олигомера ФМО-12 (рис. 1, а) содержит незначительные по интенсивности сигналы в области $\delta_p = 8,0$ м.д., которые соответствуют, предположительно, соединением с одной или двумя неконвертированными эпоксидными группами. Это согласуется с отмеченными выше пониженными значениями бромного числа этого олигомера.

Строение образующих ФМО согласуется с их ЯМР 1H -спектрами (рис. 2), которые содержат сигналы протонов двух типов метильных групп, связанных с атомом углерода метакрилового ($\delta_H^{CH_3-мет} = 2,0$ м.д.) и изопропиленового фрагментов ($\delta_H^{CH_3-ип} = 1,6$ м.д.).

Анализ лазерных масс-спектров ФМО [20] показал наличие в их составе, наряду с бис-ГМА, преимущественно гексазамещенного фосфазенового метакрилата $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ с небольшой долей циклотрифосфазена с пятью метакриловыми группами [20].

Получение композиций

В планетарный смеситель СПЛ-1.6 загружали 30,0 г триэтиленгликоль диметакрилата (ТГМ-3), 70,0 г бис-феноксиглицидилокси-метакрилата (бис-ГМА), выбранные для исследования количества (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0%) от массы бисметакрилатов фосфазенсодержащих метакрилатов и 1,0 мас.% фотоинициирующих добавок: камфорхинон/4-этилдиметиламинобензоат в равномольном соотношении; смесь перемешивали при 45°C в течение одного часа до образования гомогенной композиции.

Наполнение указанной композиции проводили смешением связующего с 70 мас.% силанизированного стеклонаполнителя Вагитум Borosilicate EEG102-07. Перемешивание проводили в течение 5 часов до образования однородной массы. Отверждение осуществляли при 40°C под действием УФ-излучения лампы Rainbow curing light с LED в течение 40–60 с.

Физико-механические свойства отвержденных композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные». Предел прочности при сжатии и изгибе, модуль упругости при изгибе определяли с помощью испытательной машины Model 3345 (Instron, США); микротвердость оценивали с помощью твердомера HVS-100B.

Измерение адгезии к тканям зуба для модифицированных фосфазенами композиций проводили в соответствии с методикой ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

Таблица 3. Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций.

Модификатор	Содержание ФМО в композиции, мас. %	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при изгибе (E), ГПа	Микротвердость (HV), кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
		при сжатии ($\sigma_{сж}$)	при изгибе ($\sigma_{изг}$)				
-	0	274,8 ± 12,6	95,4 ± 8,4	10,5 ± 0,8	105,6 ± 1,0	18,5 ± 0,5	5,6 ± 0,1
ФМО-12	5,0	385,7 ± 12,6	142,4 ± 8,3	12,0 ± 0,7	117,2 ± 1,1	6,8 ± 0,5	2,8 ± 0,1
ФМО-16	5,0	382,0 ± 11,8	139,7 ± 9,6	12,5 ± 0,8	117,4 ± 1,2	7,7 ± 0,6	3,4 ± 0,1
ФМО-24	10,0	397,5 ± 12,5	152,1 ± 9,1	12,8 ± 0,7	119,0 ± 1,2	7,8 ± 0,5	3,4 ± 0,1
ОМСС*	5,0	310,0 ± 5,2	123,4 ± 2,7	10,4 ± 0,8	98,4 ± 1,2	-	-
Требования ГОСТ Р 51202-98	-	-	не менее 50	-	-	не более 50,0	не более 5,0

* – Олигомерный метакрилоксипропилсилесквиоксан [10].

Таблица 4. Адгезионные показатели светоотвержденных модифицированных композиций на основе смеси бис-ГМА:ТГМ-3 (70:30).

Модификатор	Количество модификатора, мас. %	Адгезия (МПа) для			
		ненаполненных композиций		наполненные*	
		к тканям зуба	к металлу	к тканям зуба	к металлу
-	0	3,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1
ФМО-12	2,5	10,6 ± 0,1	5,5 ± 0,4	5,6 ± 0,3	4,2 ± 0,3
	5,0	13,6 ± 0,3	9,6 ± 0,2	6,7 ± 0,3	5,3 ± 0,2
	10,0	14,5 ± 0,3	14,1 ± 0,3	6,4 ± 0,1	5,5 ± 0,1
	15,0	16,3 ± 0,2	15,9 ± 0,1	7,3 ± 0,3	6,9 ± 0,4
ФМО-16	2,5	9,7 ± 0,2	5,5 ± 0,1	5,1 ± 0,2	4,4 ± 0,1
	5,0	11,6 ± 0,2	7,4 ± 0,1	6,5 ± 0,2	5,3 ± 0,1
	10,0	12,6 ± 0,3	8,1 ± 0,2	7,3 ± 0,3	6,5 ± 0,2
	15,0	14,8 ± 0,4	10,6 ± 0,2	7,9 ± 0,4	6,8 ± 0,4
ФМО-24	2,5	7,5 ± 0,2	6,4 ± 0,1	4,5 ± 0,4	4,3 ± 0,1
	5,0	10,3 ± 0,4	8,2 ± 0,2	5,8 ± 0,1	6,5 ± 0,2
	10,0	11,7 ± 0,3	9,3 ± 0,1	6,8 ± 0,2	6,8 ± 0,1
	15,0	14,7 ± 0,2	12,9 ± 0,2	7,9 ± 0,3	8,9 ± 0,2
Требования ГОСТ Р 51202-98	-	-	-	не менее 7	не менее 5

* – наполнитель 70% от массы связующего.

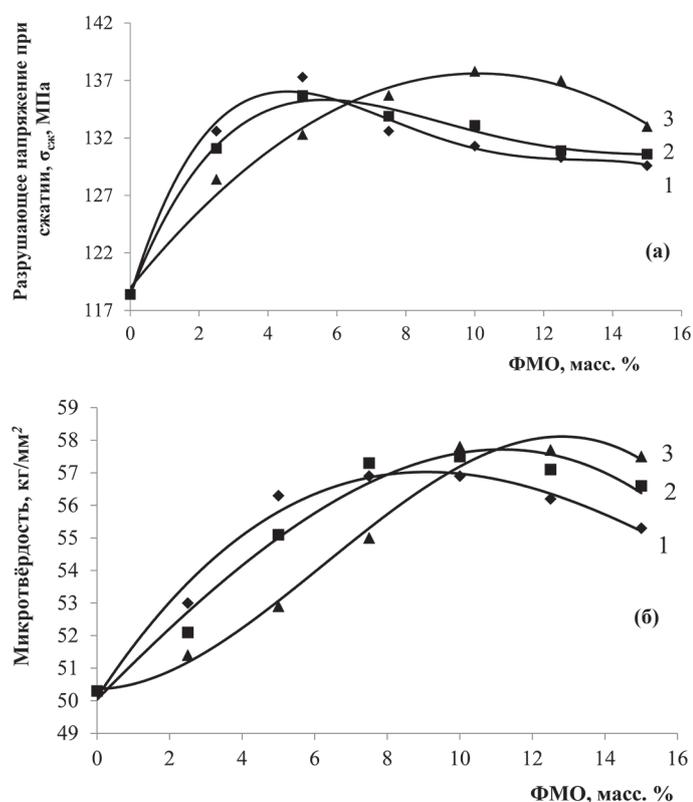


Рис. 3 Зависимость разрушающего напряжения при сжатии (а) и микротвёрдости (б) от содержания в ненаполненной отвержденной композиции добавок ФМО-12 (1), ФМО-16 (2) и ФМО-24 (3).

Как следует из рис. 3, использованные для модификации базового связующего фосфазенсодержащие метакрилаты повышают разрушающее напряжение при сжатии и микротвердость ненаполненных композиций, однако в разной степени. Если $\sigma_{сж}$ в случае ФМО-12 и ФМО-16 достигает максимального значения при их

5%-ном содержании, то для ФМО-24 с меньшей долей фосфазенового компонента примерно такое же значение $\sigma_{сж}$ проявляется при 10–12%-ном количестве этого олигомера.

При наполнении композиций мелкодисперсным стеклонеполнителем также наблюдается плавный рост механических характеристик до 10%-ного содержания фосфазенового модификатора (табл. 3). При этом положительным фактором является уменьшение более чем в 2 раза водопоглощения и на 80–100% – водорастворимости.

Одними из важнейших показателей стоматологических пломбирочных материалов является их адгезия к тканям зуба и металлам. Введение рассматриваемых модификаторов существенно повышает указанный показатель, который уже при 5%-ном содержании ФМО начинает соответствовать требованиям ГОСТ Р 51202-98 по адгезии к металлам (табл. 4), а по адгезии к тканям зуба – при количестве фосфазенсодержащей добавки 10 мас. %.

Из сопоставления механических свойств светоотвержденных наполненных композиций следует, что модификаторы ФМО-12–ФМО-24 повышают показатели разрушающего напряжения при сжатии на 16% и микротвердости – на 13% в сравнении с немодифицированной композицией. Однако для достижения указанных показателей в случае ФМО-24 необходимо использовать в 2 раза большее его количество, чем ФМО-12 или ФМО-16. При введении в композицию 10 мас. % указанных модификаторов значение разрушающего напряжения при сжатии понижается на 3,5–5,0%, показателя микротвердости – на 0,5–1,5% относительно ФМО-24. Уменьшение прочностных показателей светоотверждаемых композиций при увеличении доли полифункционального фосфазенового компонента, скорее всего, связано с образованием более жесткой сетки со значительными внутренними напряжениями.

Рост адгезионных показателей при наличии в композиции фосфорсодержащих метакрилатов обусловлен их взаимодействием с основным компонентом ткани зуба – гидроксиапатитом.

Как следует из изложенного, для достижения всех требуемых характеристик стоматологических восстановительных составов предпочтительно использовать 10–15 мас. % добавок фосфазенметакрилатных олигомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10204).

Литература

1. Allen C.W., Hernandez-Rubio D. *Applicative Aspects of Poly-(organophosphazenes)*. Nova science Publishers, Inc. New York, 2004, pp. 119–137.
2. Allcock H.R. The crucial role of inorganic ring chemistry in the development of new polymers: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2004, V. 179, N. 4–5, p. 661–671. <https://doi.org/10.1080/10426500490426386>
3. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy: *Polymer Degradation and Stability*, 2014, V. 103, N. 1, p. 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.008>.
4. Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char. *Chem. Eng. Journal*, 2020, Vol. 390, p. 124620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124620>.
5. You G., and et. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2014, Vol. 189, N4, p. 541–550. <https://doi.org/10.1080/10426507.2013.829838>.
6. Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I. Thermal polycondensation of hexa-p-Hydroxymethylphenoxy-cyclotriphosphazene. *Polymer Science, Ser. B*, 2012, Vol. 54, Nos. 7–8, pp. 407–412. <https://doi.org/10.1134/S1560090412080015>.
7. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Лысенко К.А., Бузин М.И., Чуев В.П. Синтез и структура гекса-пара-ацетиамидо-феноксидициклотрифосфазена. *ЖОХ*, 2012, Т. 81, №6, с. 906–909.
8. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Surava O.V., Borisov R.S. Oligomeric Hydroxy-Aryloxy Phosphazene Based on Cyclic Chlorophosphazenes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, No. 12, pp. 1903–1912. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120161>.
9. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and Modification of Oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) Based on 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2'-propane. *Polymer Science, Ser. B*, 2011, Vol. 53, Nos. 7–8, pp. 412–419. <https://doi.org/10.1134/S1560090411060078>.
10. Lakshmikandhan T., Sethuraman K., Chandramohan A., Alagar M. Development of phosphazene imine-modified epoxy composites for low dielectric, antibacterial activity, and UV shielding applications // *Polymer Composites*. 2017. V. 38. pp. E24–E33. <https://doi.org/10.1002/pc.23846>.
11. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 109. pp. 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.020>
12. You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. A well-defined cyclotriphosphazene-based epoxy monomer and its application as a novel epoxy resin: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*. 2014. V. 189. Issue 4. pp.541–550. <https://doi.org/10.1080/10426507.2013.829838>.
13. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. Carboxyl derivatives of phosphazenes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, Vol. 87, No. 5, pp. 997–1006. <https://doi.org/10.1134/S1070363217050188>.
14. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy)- cyclotriphosphazene. *Journal of Molecular Structure*, 2017, Vol 1148, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.005>
15. Филатов С.Н. Дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015.
16. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric epoxy-cyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2017, Vol. 192, N. 5, pp. 544–554. <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1274752>.
17. Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers. *Polymers*, 2019, Vol. 11, No. 4, p. 614. <https://doi.org/10.3390/polym11040614>.
18. Brigadnov K. A., Bilichenko Yu.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N., Kireev V.V. Epoxy Oligomers Modified with Epoxyphosphazenes. *Polym. Sci., Ser. B*, 2016, Vol. 58, No. 5, pp. 549–555. <https://doi.org/10.1134/S1560090416050018>.
19. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers. *Polym. Sci., Ser. B*, 2014, Vol. 56, No. 4, pp. 471–476. <https://doi.org/10.1134/S1560090414040113>.
20. Sirotin I.S., Vu Suan Shon, Bilichenko Yu.V., Borisova R.S., Gorbunova E.A., Kireev V.V. Methacrylate-Containing Phosphazene Oligomers. *Polym. Sci., Ser. B*, 2022. <https://doi.org/10.1134/S1560090422020129>.

Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями

Kinetics of growth and level of residual stresses during curing of epoxy oligomers with active thinners

Д.А. ТРОФИМОВ¹, А.Д. БРЕССКАЯ¹, С.И. ШАЛГУНОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

D.A. TROFIMOV¹, A.D. BRESSKAYA¹, S.I. SHALGUNOV², I.D. SIMONOV-EMELYANOV¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

²АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка, Московская обл., Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

² NPO Stekloplastic, Andreevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

В статье приводятся результаты исследования кинетики и уровня остаточных напряжений при отверждении систем на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем (ТЭТА) и активными разбавителями (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат).

Показано влияние строения, содержания АР и температуры отверждения на кинетику и уровень остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР.

Установлено, что наиболее эффективными АР для снижения остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301 при содержании 0,15–0,20 об.д.

Предложены оптимальные составы связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями с низким уровнем остаточных напряжений (не более ~2 МПа), усадкой ~3%, начальной вязкостью ~0,2 Па·с при температуре отверждения до 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик армированных пластиков.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активные разбавители, остаточные напряжения

The paper presents the results of a study of the kinetics and level of residual stresses during the curing of systems based on ED-20 epoxy oligomer with amine curing agent (TETA) and active diluents (AD) having different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolate).

The effect of the structure, AD content, and curing temperature on the kinetics and level of residual stresses in the ED-20 + TETA + AD systems is shown.

It has been established that the most effective AD for reducing residual stresses in the ED-20 + TETA systems are laproxides of grades E-181, 703 and laprolat 301 at a content of 0.15–0.20 vol.

Optimal compositions of binders based on epoxy oligomers with active diluents with low level of residual stresses (no more than ~2 MPa), shrinkage of ~3%, initial viscosity of ~0.2 Pa·s at curing temperature of up to 60°C are proposed, which guarantees high-quality impregnation of fibrous fillers and high level having physical and mechanical characteristics of reinforced plastics.

Keywords: epoxy oligomer, active diluents, residual stresses

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37

Для снижения вязкости и улучшения пропитки армирующих наполнителей в эпоксидные связующие вводят как неактивные, так и активные растворители (АР) [1]. Наиболее эффективными, как показано в работах [2–4], являются активные разбавители.

Активные разбавители (растворители) встраиваются в химическую структуру эпоксидной матрицы в процессе отверждения (полимеризация, поликонденсация и т.д.), что оказывает существенное влияние на кинетику реакции, усадку и остаточные напряжения.

В качестве активных разбавителей для эпоксидных связующих получили распространение моноэпоксидные соединения на основе глицидиловых эфиров – лапроксида (Л) и с концевыми циклокарбонатными группами – лапролаты (ЛТ) [2].

В работе [5] были установлены основные закономерности кинетики усадки эпоксидных олигомеров с АР и показано, что уровень усадки зависит от строения, функциональности, количества эпоксидных групп, вязкости и содержания лапроксидов и лапролатов.

Формирование трехмерной структуры эпоксидного полимера в процессе отверждения сопровождается образованием новых химических связей, увеличением плотности и усадкой, что приводит к накоплению остаточных напряжений [6–7].

От уровня остаточных напряжений зависит прочность как отвержденного эпоксидного полимера, так и армированных пластиков на его основе. С увеличением остаточных напряжений может наблюдаться растрескивание и разрушение полимерных композиционных материалов (ПКМ), однако данные о кинетике нарастания напряжений и их уровне для систем на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями практически отсутствуют.

В статье рассматривается влияние АР на кинетику и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров аминным отвердителем.

Для исследования были выбраны системы на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с аминным отвердителем и активных разбавителей (лапроксида и лапролат) различной природы, строения, функциональности вязкости и содержания.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1087–84, ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», Россия) с молекулярной массой 410 г/моль, эпоксидным числом 21,5, вязкостью 12–25 Па·с при 25°C и плотностью 1166 кг/м³ при содержании ассоциатов до ~20% об. [1]; отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, фирма Dow Chemical, США)

Таблица 1. Характеристика активных разбавителей.

Марка	Структурная формула активных разбавителей	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Число функциональных групп, ед.	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость при 20°С, мПа·с
Лапроксид 201 Б (ТУ 2225-037-10488057-2007)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	130	1,01	1	не менее 25,0	не более 2,5
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)	<chem>H2C(O)-CH-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)	<chem>H2C(O)-CH-CH2-O-[CH(Cl)-CH2-CH2-O]n-CH2-CH(O)-CH2</chem>	222,5	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)	<chem>CH2-CH(O)-CH2-O-[CH(CH3)-CH2-O]n-CH2-CH(O)-CH2</chem> где n = 9–11, или Лапроксид 603, Лапроксид 703: <chem>CH2-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH2-(-CH2-CH(CH3)-O)q-CH2-CH(O)-CH2</chem> где m = 2–4; n = 2–4; q = 2–4.	434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-CH(C2H5)-CH2-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	230	1,04	3	2,5	не более 30,0

и активные разбавители (фирма «Макромер», Россия) различной природы, строения, функциональности и вязкости следующих марок: Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 201Б (Л-201Б), Лапроксид 703 (Л-703), Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1) и Лапролат 301 (ЛТ-301).

Количество аминного отвердителя в системах ЭО + ТЭТА + АР рассчитывали, исходя из правила равенства эпоксидных и аминных эквивалентов, обеспечивающих наибольшую степень конверсии.

В таблице 1 приведены структурные формулы и основные характеристики активных разбавителей – лапроксидов и лапролата для эпоксидных олигомеров.

Кинетику формирования остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) в процессе отверждения эпоксидных систем с АР определяли консольным методом (метод А.Г. Санжаровского) согласно ГОСТ 13036-67 и ASTM D6991-05.

В качестве подложки использовали пластину из алюмоборосиликатного стекла размером 100×15×0,35 мм, которая позволяет моделировать армированные полимерные композиционные материалы на основе стеклянных волокон и эпоксидных матриц (связующих).

Стеклопластину с полимерным покрытием заданного состава на основе ЭО + ТЭТА + АР закрепляли в виде консоли и помещали в термощкаф с определенной температурой (от 20 до 80°С).

Отклонение свободного конца консоли в процессе отверждения эпоксидной системы измеряли через каждые 10–15 минут в зависимости от температуры и скорости отверждения.

Остаточные напряжения ($\sigma_{ост}$) рассчитывали по известной формуле:

$$\sigma_{ост} = \frac{E \cdot h \cdot t^3}{3 \cdot l^3 \cdot (t + \Delta t) \cdot \Delta t}, \text{ [МПа]} \quad (1)$$

где E – модуль упругости стеклянной пластины (2,4 ГПа); h – отклонение свободного конца стеклянной пластины с покрытием, см; l – длина стеклянной пластины (консоли), см; t – толщина стеклянной пластины, см; Δt – толщина полимерного покрытия на стеклянной пластине, см.

Влияние природы, функциональности, молекулярных характеристик и вязкости АР (лапроксиды и лапролат) на кинетику нарастания остаточных напряжений в связующем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР при отверждении изучали при содержании активного разбавителя 0,15 об.д. [4].

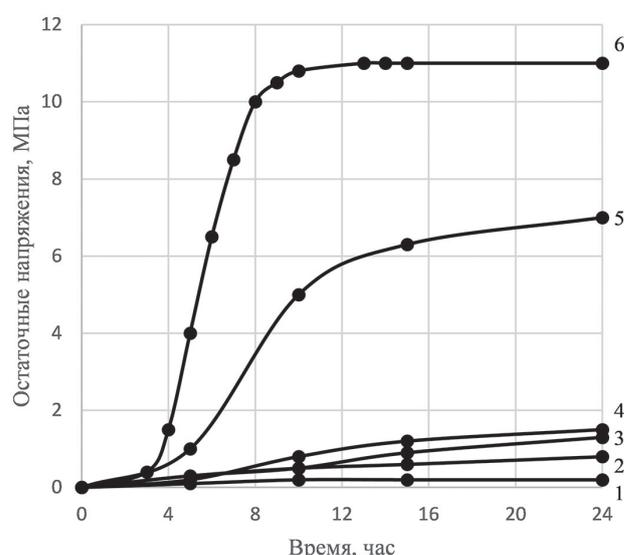


Рис. 1. Кинетика $\sigma_{ост}$ при 20°С для систем ЭД-20 + ТЭТА (6) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР (1–5) при отверждении с АР различной природы: 1 – Л-Э-181, 2 – ЛТ-301, 3 – Л-201Б, 4 – Л-703 и 5 – ДЭГ-1.

На рис. 1 приведены зависимости нарастания остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР различной природы при 20°С от времени отверждения.

Скорость отверждения эпоксидного олигомера снижается в присутствии активных разбавителей, а время достижения предельных значений остаточных напряжений возрастает с 10 до 15 часов, при этом уровень остаточных напряжений уменьшается в ~6–8 раз. Так, при введении 0,15 об.д. лапроксидов Л-Э-181, Л-201Б, Л-703 и лапролата ЛТ-301 остаточные напряжения снижаются с 12 до ~1,5–2,0 МПа.

Анализ кинетики и значений остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР показал, что для снижения напряжений можно использовать практически все исследованные лапроксиды и лапролат 301. Следует отметить, что наиболее эффективными являются лапроксиды марок Л-Э-181, Л-703 и лапролат ЛТ-301 ($\sigma_{ост} \approx 0,5$ –2,0 МПа). При использовании лапроксидов

марки ДЭГ-1 остаточные напряжения в системе также снижаются, однако уровень $\sigma_{ост}$ составляет ~ 7 МПа.

На кинетику остаточных напряжений при отверждении систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР, несомненно, будет оказывать влияние содержание активного разбавителя.

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые и уровень $\sigma_{ост}$ системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при 20°C с разным содержанием Л-ДЭГ-1.

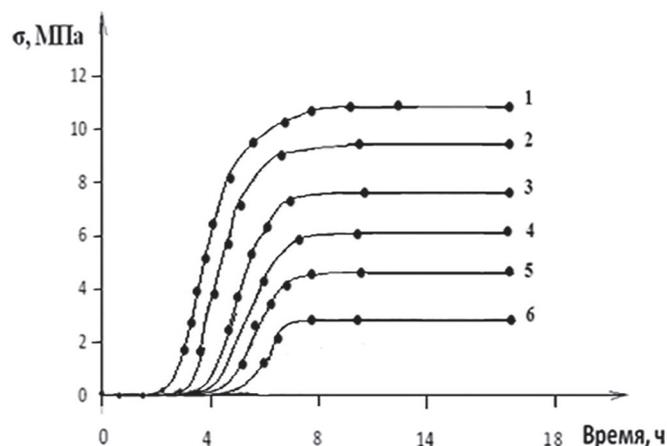


Рис. 2. Кинетика нарастания $\sigma_{ост}$ при 20°C в системе ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 (2-6) при отверждении и содержании ДЭГ-1 (об.д.): 2 – 0,05 об.д.; 3 – 0,1; 4 – 0,15; 5 – 0,2 и 6 – 0,4 об.д.

Кинетические зависимости остаточных напряжений для смесей ЭД-20 с ДЭГ-1 описываются S-кривой. С увеличением содержания АР с 0,05 до 0,40 об.д. время индукционного периода возрастает с 60 до 240 мин., а скорость нарастания напряжений на начальном участке существенно уменьшается, при этом максимальные напряжения снижаются с 11 до 3 МПа ($\sim 3,5$ раза).

Зависимость остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 от содержания АР при 20°C и времени отверждения 10 часов приведена на рис. 3.

При увеличении содержания АР до 0,4 об.д. уровень остаточных напряжений снижается с 11 до 3,1 МПа, что связано с релаксационной подвижностью в отверждаемой системе.

При повышении температуры скорость отверждения и уровень напряжений для систем ЭО + АР разного состава возрастают.

Таблица 2. Значение $\sigma_{ост}$ для системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при различных температурах и содержаниях АР (Л-ДЭГ-1).

Содержание Л-ДЭГ-1, об.д.	Значение $\sigma_{ост}$ (МПа) при температуре отверждения, °C		
	20	50	80
0	11	28,8	42,5
0,05	9,5	23,1	34,3
0,1	8,1	17,4	26,3
0,15	7,0	14,6	17,0
0,2	6	8,2	11,5
0,4	3,1	3,4	3,6

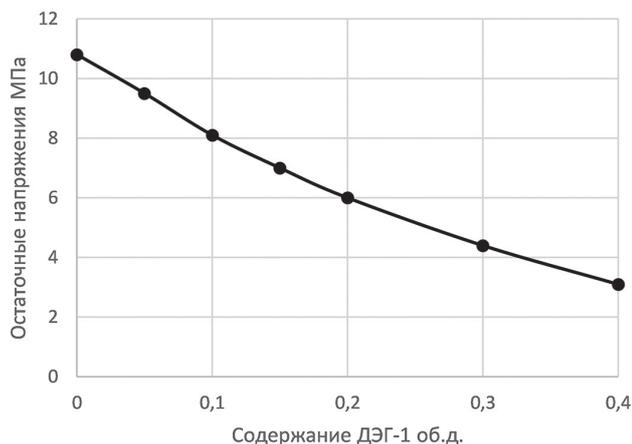


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 от содержания АР при 20°C.

В таблице 2 представлены данные по $\sigma_{ост}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 разного состава при различных температурах (20–80°C) отверждения.

Аналогичные данные по $\sigma_{ост}$ получены для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР с активными растворителями разного строения, функциональности, содержания эпоксидных групп и вязкости.

Установлено, что для снижения уровня остаточных напряжений целесообразно вводить в состав эпоксидных связующих $\sim 0,15-0,20$ об.д. АР, при этом $\sigma_{ост}$ снижаются в $\sim 2-3,5$ раза, а их уровень не превышает $\sim 5-11$ МПа в зависимости от температуры отверждения (20–80°C).

Процесс отверждения и скорость реакции для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР зависят от температуры, что может, с одной стороны, приводить к росту остаточных напряжений, а с другой – компенсировать потери времени за счет увеличения скорости отверждения.

На рис. 4 представлены данные по $\sigma_{ост}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР разных марок АР: Л-ДЭГ-1, Л-181 и ЛТ-703 при различных температурах (40–80°C).

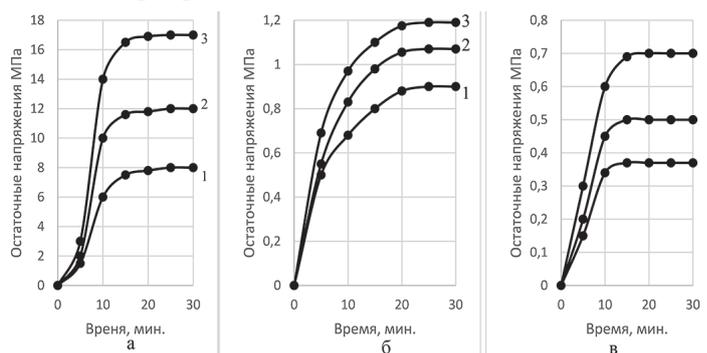


Рис. 4. Кинетика нарастания $\sigma_{ост}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 Л-ДЭГ-1 (а), ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 ЛТ-301 (б) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 Л-Э-181 (в) от времени отверждения при различных температурах: 1 – 40°C, 2 – 60°C и 3 – 80°C.

Повышение температуры с 40 до 80°C приводит при отверждении систем ЭД-20 + ТЭТА с 0,15 об.д. Л-Э-181 и ЛТ-301 к росту остаточных напряжений на 20–35%. Однако для Л-ДЭГ-1 остаточные напряжения возрастают более существенно – с 8 до 16 МПа (в ~ 2 раза).

На рис. 5 приведены зависимости остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР от температуры отверждения.

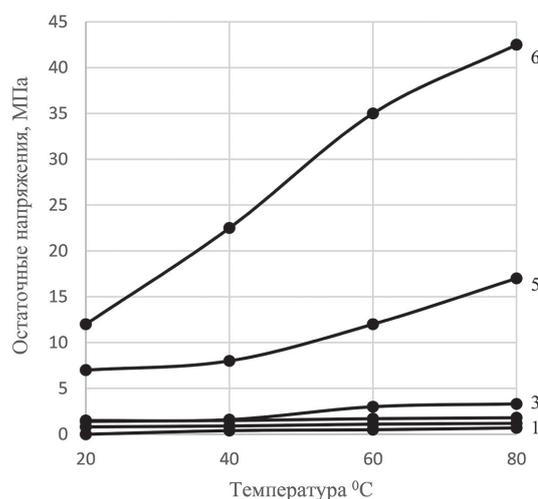


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{ост}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА (6) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об. д. АР (1-5) от температуры отверждения с АР различного строения: 1 – Л-Э-181, 2 – ЛТ-301, 3 – Л-201Б, 4 – 703 и 5 – Л-ДЭГ-1.

Для системы ЭД-20 + ТЭТА с повышением температуры отверждения с 20 до 80°C уровень остаточных напряжений возрастает с 12 до 45 МПа (в $\sim 3,5$ раз), а при введении Л-ДЭГ-1 – с 5 до 17 МПа (в ~ 3 раза).

Однако минимальный уровень и наибольшая стабильность остаточных напряжений в области температур отверждения 20–80°C наблюдаются при введении в ЭД-20 + ТЭТА лапроксидов марок Э-181 и 703, а также лапролата 301, при этом уровень остаточных напряжений при 80°C не превышает 0,7–3,3 МПа.

В таблице 3 приведены обобщенные данные о влиянии АР разного строения, функциональности, содержания эпоксидных групп и вязкости на уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем (ТЭТА).

Таблица 3. Значение остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при различных температурах отверждения.

Температура, °С	Значение $\sigma_{ост}$ (МПа) в различных системах					
	ЭД-20 + ТЭТА	ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР				
		Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
20	11,0	1,4	7,0	0,2	1,5	0,8
40	22,5	1,5	8,0	0,4	1,6	0,9
60	35,0	1,7	12,0	0,5	3,0	1,1
80	42,5	1,8	17,0	0,7	3,3	1,2

Анализ данных таблицы 3 показал, что наиболее эффективными АР для снижения остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров являются лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301, при введении которых уровень остаточных напряжений не превышает 0,7–3,3 МПа при температуре отверждения 80°С.

Комплексное исследование остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР позволило установить, что при проектировании технологии получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) на основе эпоксидного олигомера (ЭО) с аминными отвердителями и активными разбавителями (АР) рекомендуется использовать оптимальные составы полимерного связующего с содержанием АР – 0,15–0,20 об.д.

Следует отметить, что температуру отверждения для систем ЭД-20+ТЭТА с Л-Э-181, Л-703 и ЛТ-301 можно повысить до ~80°С, при этом уровень остаточных напряжений не превышает ~0,7–3,3 МПа.

Наиболее эффективными эпоксидными связующими на основе ЭД-20 + ТЭТА являются системы с активными разбавителями – лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301, при этом значение $\sigma_{ост}$ снижается в ~10 раз, конечная усадка не превышает ~3%, а начальная вязкость составляет ~0,2 Па·с, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик АрПКМ.

Литература

1. Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Десорбция неактивного растворителя из эпоксидных компаундов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №10. – С. 24–31.
2. Дебердеев Т.Р., Горинов Р.М., Сычова М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксидных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №5. С. 112–118.
3. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. / Физико-химические свойства эпоксидных олигомеров с лапроксидами для создания низковязких связующих // Тонкие химические технологии. 2020, том 15, №3, С. 47–57.
4. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И. / Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом // Клеи. Герметики. Технологии. 2020, №7, С. 21–27.
5. Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11. – №6. – С. 103–107.
6. Трофимов А.Н. Кинетика роста напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с разными молекулярными характеристиками и гетерогенностью / А.Н. Трофимов [и др.] // Клеи. Герметики, Технологии. – 2015. – №2. – С. 23–27.
7. Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Межиковский. – М.: Наука, 2008. – 269 с.

Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок

Effects of pentaerythritol and its magnesium and zinc salts on the thermal stability of calendered polyvinyl chloride films

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, М.С. САМСОНОВА

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, V.G. KSENOFONTOV, M.S. SAMSONOVA

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Исследована эффективность термостабилизации поливинилхлоридных пленок, содержащих кальций-цинковый стабилизатор с добавлением пентаэритрита, пентаэритрита магния и пентаэритрита цинка. Выявлен высокий синергетический эффект применения пентаэритрита магния при термостабилизации системы поливинилхлорид – кальций-цинковый стабилизатор при соотношении стеаратов 1:1. Рассмотрено влияние изменения состава композиции на термостабильность пленок и предложено объяснение наблюдаемых изменений. Доказаны механизмы термостабилизации ПВХ пентаэритритом магния и пентаэритритом цинка.

Ключевые слова: поливинилхлорид, термостабилизация, пентаэритрит, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния

The efficiency of thermal stabilization of polyvinyl chloride films containing a calcium-zinc stabilizer with the addition of pentaerythritol, magnesium pentaerythritate and zinc pentaerythritate has been investigated. A high synergistic effect of the use of magnesium pentaerythritol was revealed during the thermal stabilization of the polyvinyl chloride – calcium-zinc stabilizer system with a 1:1 stearate ratio. The influence of composition's changes on the thermal stability of the films is considered and an explanation of the observed changes is proposed. The mechanisms of thermal stabilization of PVC by magnesium pentaerythritol and zinc pentaerythritol are proved.

Keywords: polyvinyl chloride, thermal stabilization, pentaerythritol, zinc pentaerythritol, magnesium pentaerythritol

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-38-42

В процессах стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) кальций-цинковыми стабилизаторами в качестве синергетических добавок используются многоатомные спирты: пентаэритрит, маннит, ксилит, сорбит и др. Наиболее часто используют пентаэритрит [1]. Эффект стабилизации наблюдается благодаря взаимодействию водорода пентаэритрита с лабильным атомом хлора в макроцепи ПВХ, которое затрудняет дегидрохлорирование. Атом хлора в цепочках ПВХ имеет три пары несвязанных электронов, которые могут принимать атомы водорода с незаполненными орбиталями, как показано на рис. 1 [2]:

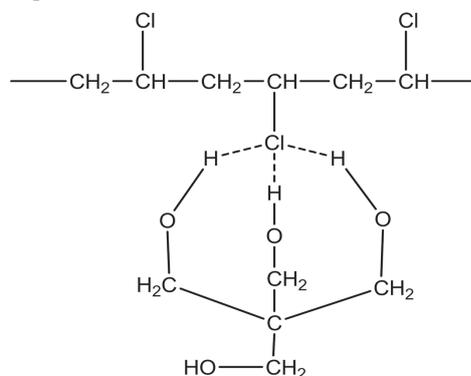


Рис. 1. Структурная формула промежуточного соединения при первичной стабилизации ПВХ пентаэритритом [2].

Аналогично происходит и вторичная стабилизация ПВХ при взаимодействии пентаэритрита с молекулой HCl, как показано на рис. 2. Кроме того, пентаэритрит способен деактивировать лабильные карбонильные структуры [3].

Пентаэритрит является примером синергетической добавки, увеличивающей длительность эффекта стабилизации, откладывая начало деструкции [4]. Особенно часто данную добавку используют

совместно с кальций-цинковым стабилизатором. Существует предположение, что увеличение времени индукции при совместном использовании пентаэритрита со стеаратами металлов связано с образованием хелатного комплекса из указанных веществ. Кинетические расчеты показывают, что хелатирование уменьшает силу ионного взаимодействия системы и тем самым увеличивает скорость замены аллильного хлора [5]. Предполагают также, что эффект обусловлен образованием комплексов пентаэритрита с продуктом взаимодействия стеарата цинка с ПВХ, задерживая дегидрохлорирование за счет ингибирования каталитической активности $ZnCl_2$, как это продемонстрировано на схеме 1 [6].

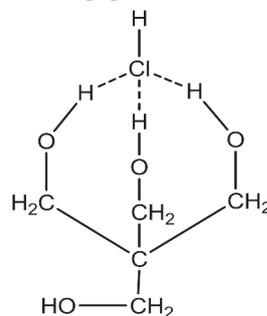


Рис. 2. Структурная формула промежуточного соединения при вторичной стабилизации ПВХ пентаэритритом.

Однако в качестве опровержения данной теории указывают высокое содержание полиеновых связей при стабилизации ПВХ составом, содержащим пентаэритрит и соединение цинка [7].

Так как пентаэритрит показывает повышение эффективности стабилизации даже при совместном применении со стеаратом кальция, то можно предположить взаимодействие пентаэритрита с хлоридом кальция, образующимся при стабилизации ПВХ по схеме 2 [1]. Это связано с тем, что атом кальция в молекуле $CaCl_2$ имеет много незаполненных орбиталей, а атом кислорода в пентаэритрите имеет несколько пар несвязанных электронов.

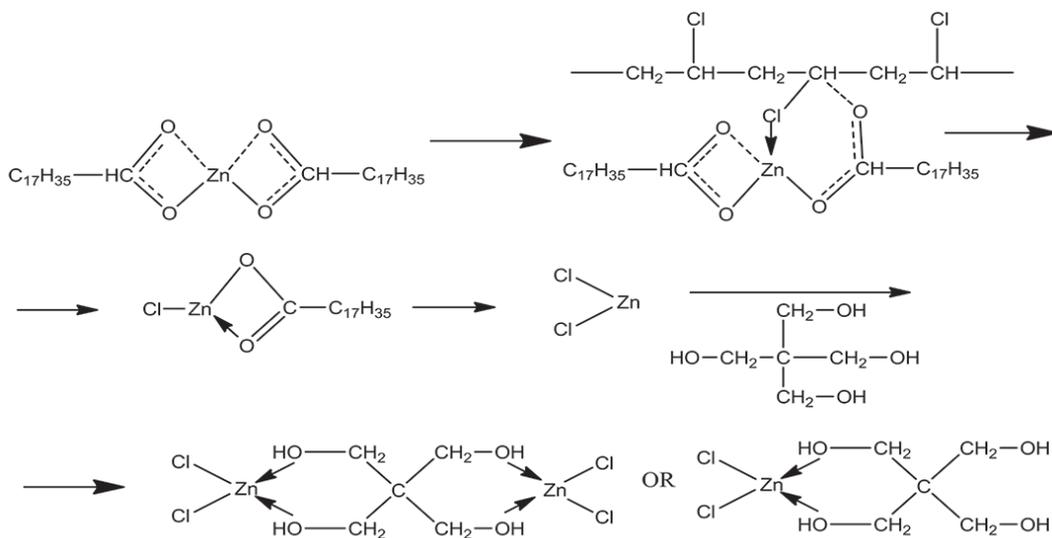


Схема 1.

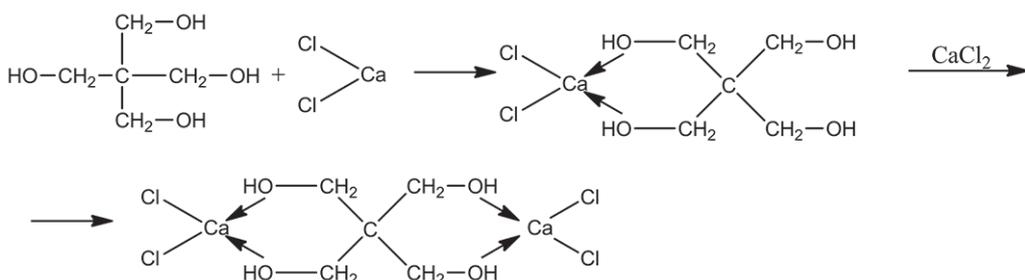


Схема 2.

Также возможно образование комплексной структуры из достаточно стабильных шестичленных колец. Более того, по результатам экспериментов можно сделать вывод о существовании координационной связи между атомом Ca и атомом Cl в ПВХ, которая намного сильнее, чем водородная связь, и может существовать более длительное время при температуре обработки ПВХ. Это означает, что циклические структуры более стабильны как при взаимодействии с атомами хлора макромолекулы ПВХ (схема 3), так и при взаимодействии с хлором молекулы соляной кислоты (схема 4) [1].

торы ПВХ-композиций было установлено, что хоть он и повышает термостабильность пленок, но из-за его высокой температуры плавления, которая стала причиной появления непроплавленных частиц пентаэритрита, внешний вид пленки ухудшается, поэтому его не рекомендовано использовать для прозрачных пленок [9].

Помимо пентаэритрита для стабилизации ПВХ применяют и его эфиры. Использование в качестве синергетической добавки димеризованных эфиров пентаэритритата со стеариновой кислотой показывало улучшение всех показателей термических тестов ПВХ-пленки, в том числе оценки цвета по системе CIELab [10]. Не менее эффективны и сложные эфиры пентаэритрита с адипиновой кислотой [11].

Еще одним типом синергетических добавок, исследуемых в последние годы, являются соли пентаэритрита – пентаэритритаты. Получение основано на смешении пентаэритрита с оксидами или гидроксидами солей (схема 7) в соотношении 1,4:1 при температуре 200–210°C в течение 2 ч [12].

Уже исследованы пентаэритритаты алюминия и цинка, доказавшие свою эффективность. Пентаэритритат алюминия показал значительное время термической стабильности при испытании материала в отсутствии сдвиговых усилий и хороший первоначальный цвет пленок, даже при его применении без других стабилизирующих добавок [13].

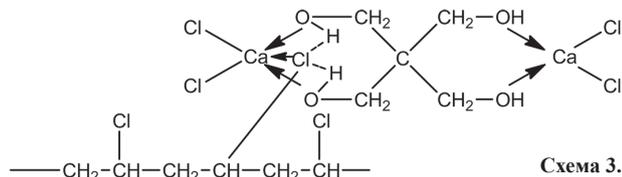


Схема 3.

Еще один возможный механизм синергетического действия в системе ПВХ-пентаэритрит-CaSt₂/ZnSt₂ предполагает хлорирование пентаэритрита, катализируемое хлоридами кальция и цинка (схема 5), и образование димеров пентаэритрита под действием соляной кислоты (схема 6) [8].



Схема 4.

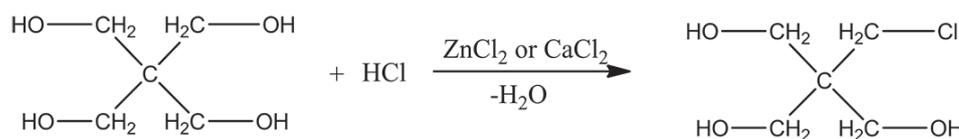


Схема 5.

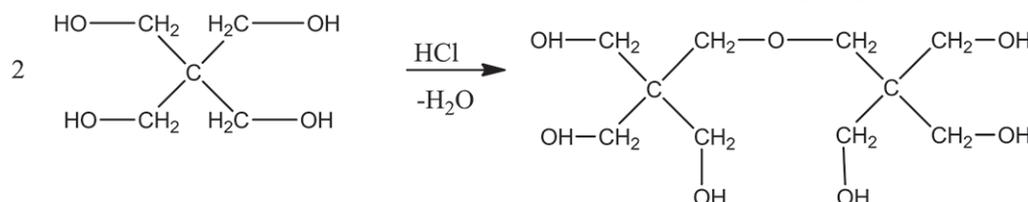


Схема 6.

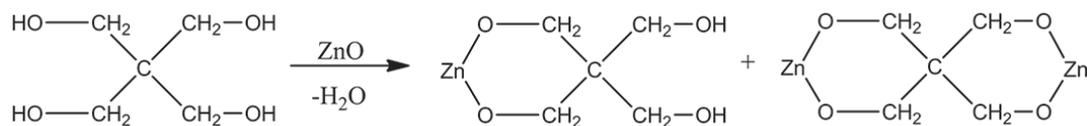


Схема 7.

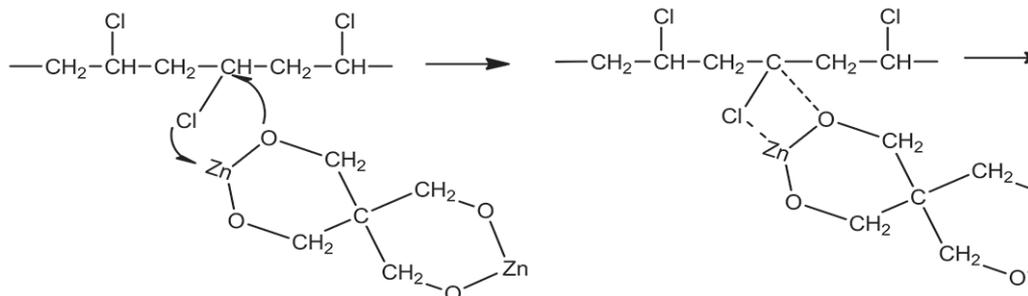


Схема 8.

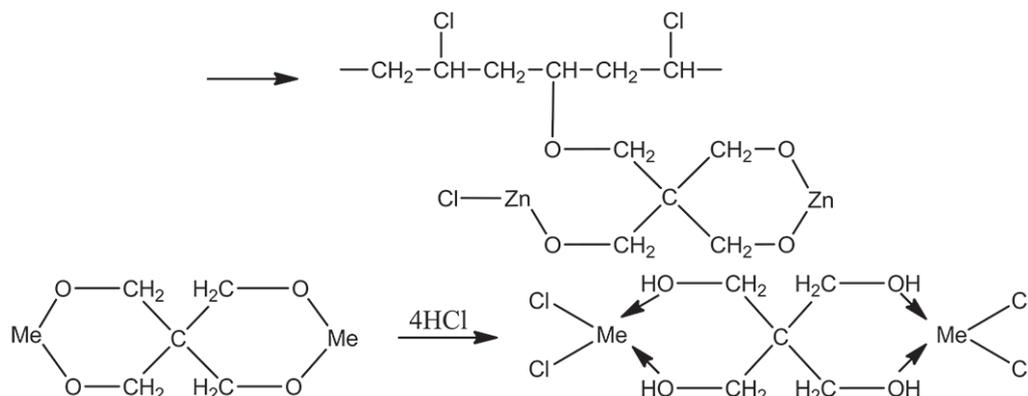


Схема 9.

Пентаэритритат цинка также показал отличные результаты при его использовании в качестве термостабилизатора ПВХ [12, 14] и в качестве синергетической добавки при стабилизации ПВХ β-дикетонами совместно со стеаратом кальция [15]. Предполагается как первичный, так и вторичный механизм стабилизации при использовании пентаэритрита цинка (схемы 8, 9).

Исследователи отмечают отсутствие эффекта «горения цинка» при использовании пентаэритрита цинка, в отличие от часто используемого стеарата цинка, и высокую длительность стабилизации ПВХ-пленок при термических тестах, что свидетельствует об эффективном поглощении пентаэритритом соляной кислоты.

В данной работе изучено влияние пентаэритрита и его производных на термическую стабильность ПВХ-пленок, получаемых методом каландрования и стабилизированных стеаратами кальция и цинка.

При приготовлении смесей для каландрования использовали ПВХ с константой Фикентчера 56–60 производства компании РусВинил, пентаэритрит марки RN-P15 от компании Roshal, стеарат цинка марки LIGASTAR 101/6 производства компании Peter Greven, стеарат кальция марки LIGASTAR 600 компании Peter Greven, пентаэритритат цинка и пентаэритритат магния марок PenZn и PenMg фирмы IPG.

Используемые пентаэритритаты были предварительно просеяны с помощью микросита с размером ячейки 0,63 мкм для увеличения

площади реакционной поверхности синергетика на единицу массы. Исследуемые системы готовились из порошкообразных компонентов в лопастном смесителе при 60°C. Далее смесь гомогенизировали в одношнековом осциллирующем экструдере при температуре цилиндра 180°C и скорости вращения шнека 140 об/мин. Из полученного расплава на вальцах получали пленки при температуре 175°C и скорости вращения валков 22 об/мин. Готовые пленки подвергали тестированию по методу оценки остаточной эффективности термостабилизатора [16] при температуре 210°C в течение 40 минут.

Рецептурный состав пленок представлен в таблице 1.

Первоначальный цвет полученных пленок представлен в таблице 2. Индекс пожелтения рассчитан по формуле (1), приведенной ниже. Данная расчетная единица часто применяется для описания первоначального цвета деструктурированных образцов [5]. Величины X, Y, Z являются пересчетными и были получены из значений L, a, b.

$$YI = 100 * \frac{1,28 * X - 1,06 * Z}{Y} \quad (1)$$

По значениям первоначального цвета можно сделать следующие выводы: если рассматривать образцы, стабилизированные чистым кальций-цинковым стабилизатором (образцы CZ 1, CZ 2 и CZ 3), то можно увидеть, что при увеличении доли стеарата кальция усиливается первоначальная желтизна пленок, что связано с уменьше-

Таблица 1. Рецептурный состав пленок.

Образец	Дозировка компонентов смеси, %						
	ПВХ	CaSt + ZnSt [1:1]	CaSt + ZnSt [2:1]	CaSt + ZnSt [3:1]	Пентаритрит	PenZn	PenMg
Образец CZ 1	97,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Образец CZ 2	97,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Образец CZ 3	97,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0
Образец Pe 1	97,0	1,5	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0
Образец Pe 2	97,0	0,0	1,5	0,0	1,5	0,0	0,0
Образец Pe 3	97,0	0,0	0,0	1,5	1,5	0,0	0,0
Образец PenZn 1	97,0	1,5	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0
Образец PenZn 2	97,0	0,0	1,5	0,0	0,0	1,5	0,0
Образец PenZn 3	97,0	0,0	0,0	1,5	0,0	1,5	0,0
Образец PenMg 1	97,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5
Образец PenMg 2	97,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	1,5
Образец PenMg 3	97,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	1,5

Таблица 2. Первоначальный цвет полученных образцов-пленок.

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>YI, %</i>
Образец CZ 1	81,16	6,86	20,13	59,489	58,761	33,026	49,12
Образец CZ 2	83,25	6,85	18,80	63,342	62,635	36,455	46,19
Образец CZ 3	82,00	7,92	20,28	61,473	60,298	33,906	49,99
Образец Pe 1	87,77	-0,21	4,42	68,93	71,588	54,804	14,43
Образец Pe 2	88,62	-0,13	4,02	70,676	73,362	56,581	13,68
Образец Pe 3	88,02	-0,11	4,34	69,476	72,107	55,287	14,32
Образец PenZn 1	89,59	-1,10	10,06	72,197	75,421	52,48	23,46
Образец PenZn 2	89,80	-0,92	9,43	72,716	75,872	53,394	22,50
Образец PenZn 3	88,71	-1,54	16,64	70,196	73,551	45,412	34,07
Образец PenMg 1	86,37	-0,37	11,47	66,104	68,73	46,362	7,26
Образец PenMg 2	85,95	-0,27	15,70	65,338	67,887	42,311	4,69
Образец PenMg 3	85,82	-0,28	14,31	65,083	67,628	43,24	10,02

нием доли стеарата цинка, являющегося первичным стабилизатором, отвечающим за благоприятный цвет образцов за счет реакции присоединения к макромолекуле ПВХ. Однако увеличение содержания стеарата кальция приводит к заметному увеличению длительности термической стабильности, поэтому наиболее эффективным соотношением стеарата кальция к стеарату цинка является 2:1. Аналогичный эффект также наблюдается во всех композициях с синергетическими добавками.

Все образцы с составителями имеют значительно более низкие значения индекса пожелтения в сравнении с композициями, стабилизированными исключительно кальций-цинковыми стабилизаторами. Сравнивая эффективности синергетических добавок по параметру *b*, отвечающему за желтизну полученных пленок, видно, что пентаэритрит обеспечивает наилучший первоначальный цвет образца, близкий к стандартным промышленным маркам кальций-цинковых стабилизаторов для поливинилхлорида. Данное наблюдение подтверждает предположение о том, что пентаэритрит вступает в реакцию стабилизации по первичному механизму [2].

Улучшение первоначального цвета при введении пентаэритрита металлов также свидетельствует о возможном протекании реакции стабилизации данными составителями по первичному механизму [15]. Однако стоит учитывать значительную разницу в показателях желтизны (*b*, CIELab) между двумя системами с пентаэритритами разных металлов, что характеризует различный уровень эффективности данных добавок в роли первичных стабилизаторов.

На рис. 3 приведены результаты теста полученных пленок по методу оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

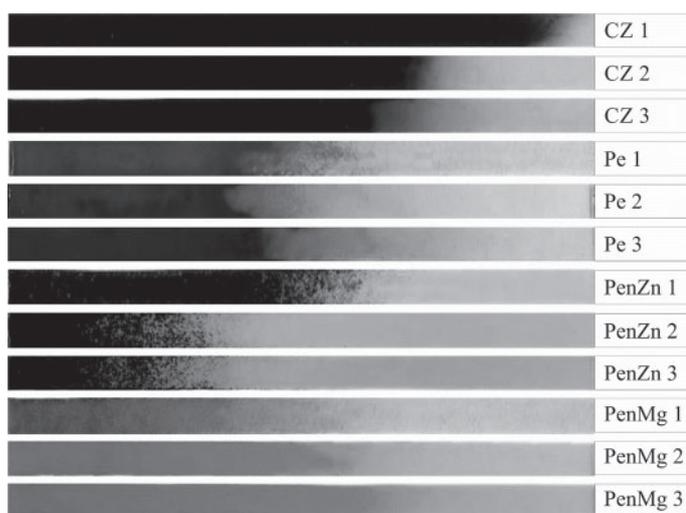


Рис. 3. Внешний вид образцов после термического теста.

Для более детального рассмотрения образцов было решено разделить их на отдельные группы, в которых будут образцы с одинаковым соотношением стеаратов кальция и цинка. На рис. 4 рассмотрены образцы с соотношением стеаратов 1:1.

При соотношении стеаратов кальция и цинка, равном 1:1, очевиден недостаток стеарата кальция для реакции восстановления стеарата цинка и предотвращения негативного влияния кислоты

Льюиса на процесс деструкции ПВХ. При введении синергетических добавок видно, что пентаэритрит магния наиболее эффективно вступает в процесс деактивации хлорида цинка, это демонстрирует отсутствие коллоидного углерода в полученном после тестирования образце. Пентаэритрит обеспечивает аналогичный стабилизирующий эффект, но в меньшей степени, чем пентаэритрит магния. Добавление пентаэритрита цинка значительно увеличивает время стабильности образца, однако влияние образующейся в ходе реакции деактивации HCl кислоты Льюиса (ZnCl) достаточно велико для ускорения деструкции ПВХ до коллоидного углерода. Данный результат тестирования композиции с PenZn свидетельствует о том, что пентаэритрит цинка раньше вступает в реакцию по первичному механизму и в меньшей степени влияет на деактивацию выделяющейся соляной кислоты (рис. 5).

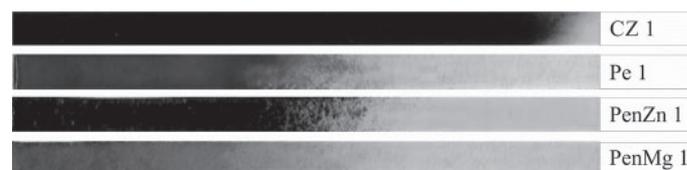


Рис. 4. Внешний вид образцов CZ 1, Pe 1, PenZn 1 и PenMg 1 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.



Рис. 5. Внешний вид образцов CZ 2, Pe 2, PenZn 2 и PenMg 2 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

Из рис. 5 видно, что увеличение количества стеарата кальция в системе приводит к повышению эффективности термостабилизации относительно полученных результатов при соотношении CaSt и ZnSt, равном 1:1, благодаря более высокой степени нейтрализации кислоты Льюиса. Данный эффект наблюдается при проведении испытаний по методу остаточной эффективности термостабилизатора для композиции с чистым кальций-цинковым стабилизатором и композиции, содержащей пентаэритрит цинка. Результат испытаний композиций с использованием пентаэритрита магния и пентаэритрита противоположный: уменьшение количества первичного стабилизатора – стеарата цинка – приводит к уменьшению времени стабильности образца. Предположительно, это может быть связано с преобладанием вторичного механизма стабилизации ПВХ пентаэритритом магния и пентаэритритом.

Несмотря на увеличение степени деструкции при испытании композиции PenMg 2, полученный образец вновь продемонстрировал наилучшую способность к деактивации кислоты Льюиса среди всех вводимых синергетических добавок. Образец с использованием пентаэритрита цинка все еще подвержен эффекту «горения цинка», о чем свидетельствует наличие коллоидного углерода в системе, хотя его количество значительно меньше, чем в системе с соотношением кальция и цинка 1:1. Отсутствие эффекта «горения цинка» в системе с пентаэритритом позволяет избежать образования коллоидного углерода в системе, однако ускорение роста

полиеновых последовательностей начинается раньше, чем при использовании пентаэритрита цинка.

Сравнение образцов с соотношениями стеарата кальция и цинка 1:1 и 3:1 (рис. 6) дает такие же результаты, как при сравнении композиций с соотношением стеаратов 1:1 и 2:1. Так, в композициях CZ 3 и PenZn 3 снижается эффект «горения цинка» благодаря нейтрализующему действию стеарата кальция, а в образцах Pe 3 и PenMg 3 наблюдается недостаточная степень удаления лабильных хлоридных групп и более интенсивное потемнение пленок.



Рис. 6. Внешний вид образцов CZ 3, Pe 3, PenZn 3 и PenMg 3 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

Интересными представляются результаты сравнения серий с соотношениями стеаратов 2:1 и 3:1. Заметное снижение каталитического действия кислоты Льюиса наблюдается только для образцов с кальций-цинковым стабилизатором. Образец PenZn 3 очень незначительно отличается от образца PenZn 2 по степени деструкции, хотя небольшое снижение количества коллоидного углерода все же присутствует. Эффекта стабилизации преимущественно по вторичному механизму пентаэритритом магния при еще более сильном уменьшении количества первичного стабилизатора становится недостаточно для обеспечения длительной стабилизации образца.

PenMg 3, как и в предыдущих рассматриваемых группах образцов, обеспечивает наилучшую длительность термической стабильности среди используемых синергетических добавок.

Сравнение всех образцов демонстрирует очевидное преимущество использования пентаэритрита магния в качестве синергетической добавки к кальций-цинковому стабилизатору, особенно при соотношении стеарата кальция и цинка 1:1. Степень деструкции образцов с пентаэритритом магния свидетельствует о достаточном количестве оставшегося в композиции стабилизатора, благодаря которому эти образцы можно подвергнуть длительному процессу переработки методом каландрования с последующим термоформованием полученных жестких ПВХ-пленок.

Литература

- Wang M. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride) // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol.91. P. 2101–2109. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2006.01.011>.
- Benvides R. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. Use of β -diketones // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol.68. P. 1–10. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980404\)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q).
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида (обзор) // *Пластические массы*. 2016. №11–12. С. 16–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-11-12-16-20>
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2015. – №29 (55). – С. 40–48. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.29.41>
- Wyppch G. PVC degradation & stabilization. Third Edition. Toronto, Canada : ChemTec Publishing, 2015. P. 488 - ISBN 978-1-895198-85-0.
- Iida T., Gotō K. Stabilization of Poly(vinyl chloride). V. Synergism between Metal Soaps and Polyols upon Stabilization of Poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 1980. Vol.25. P. 887–900. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250516>.
- Pfaendner R., Herbst H., Hoffmann K., Sitek F. Recycling and restabilization of polymers for high quality applications. Weinheim, Germany : *Macromolecular Materials and engineering*, 1995. V. 232. P. 193–227. <https://doi.org/10.1002/apmc.1995.052320113>.
- Liao X., He B., Chen X. Chlorinated Poly(vinyl chloride) Stabilization by Pentaerythritol/Calcium-Zinc Stearate Mixtures: The Fate of Pentaerythritol. – USA : *Journal of Vinyl & Additive technology*, 2011. <https://doi.org/10.1002/vnl.20250>.
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В., Колерт К. Проявление синергетического эффекта при использовании пентаэритрита в процессе стабилизации поливинилхлорида различными классами стабилизаторов (обзор) // *Пластические массы*. 2014. №1–2. С. 45–47.
- Ikeda H., Goto H., Higaki Y. Synergetic effect of dimerized pentaerythritol esters with synergetic metal soap on the stabilization poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol.79. P. 2029–2037. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010314\)79:11<2029::AID-APP1012>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010314)79:11<2029::AID-APP1012>3.0.CO;2-Q).
- Zhang J., Li D., Fu M. Synergistic Effect of Adipic Acid Pentaerythritol Ester With Calcium and Zinc Stearates on Polyvinylchloride Thermal. USA : *Journal of Vinyl & Additive technology*, 2014. <https://doi.org/10.1002/vnl.21436>.
- Xu S., Li D., Yu X. Study on Pentaerythritol–Zinc as a Novel Thermal Stabilizer for Rigid Poly(Vinyl Chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol.126, P. 569–574. <https://doi.org/10.1002/app.36826>.
- Xie L., Li D., Zhang J. The Effect of Pentaerythritol-Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. V. 130, P. 3704–3709. <https://doi.org/10.1002/app.39639>.
- Дмух Н.С. Влияние пентаэритрита цинка на термическую стабильность ПВХ-композиций, стабилизированных кальций-цинковым стабилизатором. – Сборник тезисов XI научно-технической конференции «Неделя науки – 2021» (с международным участием) / СПбГТИ(ТУ). Санкт-Петербург: [б.и.], 2021. С. 136. ISBN 978-5-905240-82-9.
- Li D., Zhou M., Xie L. Synergism of pentaerythritol-zinc with β -diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability // *Polymer Journal*. 2013. V. 45. P. 775–782. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.210>.
- Белухичев Е.В., Разыграев А.С., Чистякова Т.Б., Лавров Н.А. Программный комплекс для оценки остаточного содержания термостабилизатора в ПВХ-композиции // *Вестник Технологического университета*. 2021. Т. 24. №11. С. 93–97.
- Belukhichev E.V., Sitnikova V.E., Samuylova E.O., Uspenskaya M.V., Martynova D.M. Films Based on a Blend of PVC with Copolymer of 3-Hydroxybutyrate with 3-Hydroxyhexanoate // *Polymers*. 2020. №12 (2), С. 270. URL: <https://mdpi.com> (дата обращения: 21.05.2020) <https://doi.org/10.3390/polym12020270>.

Рециклинг полимерных материалов с использованием этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола

Recycling of polymer materials using ethylene vinyl acetate and styrene block copolymer

И.Е. МЖАЧИХ, Н.В. КОСТРОМИНА, Т.П. КРАВЧЕНКО, И.Ю. ГОРБУНОВА

I.E. MZHACHIKH, N.V. KOSTROMINA, T.P. KRAVCHENKO, I.YU. GORBUNOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia

kostromina.n.v@muctr.ru

Представлена технология получения высоконаполненных композиционных материалов на основе этиленвинилацетата (ЭВА) и блок-сополимера стирола (СБС). В качестве наполнителя использовалась резиновая крошка, полученная при переработке автопокрышек. Определена рабочая температура активации резиновой крошки, а именно температура вулканизации несшитой части – 170°C. Установлено количество несшитой части в резиновой крошке – не менее 2%. При использовании смесового связующего получены композиции с повышенными деформационно-прочностными свойствами.

Ключевые слова: резиновая крошка, этиленвинилацетат, блок-сополимер стирола, высоконаполненные композиционные материалы, деформационно-прочностные свойства

The technology for obtaining highly filled composite materials based on ethylene vinyl acetate (EVA) and styrene block copolymer (SBS) is presented. Crumb rubber from recycling tires was used as a filler. The working temperature of rubber crumb activation has been determined, namely, the vulcanization temperature of the non-crosslinked part is 170°C. The amount of non-crosslinked part in the rubber crumb was established to be not less than 2%. When using a mixed binder, compositions with increased deformation-strength properties were obtained.

Keywords: crumb rubber, ethylene vinyl acetate, styrene block copolymer, highly filled composite materials, deformation-strength properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-43-45

Проблема утилизации продуктов переработки автопокрышек приобрела в настоящее время особую актуальность во всем мире в связи с резким увеличением количества автомобилей. Вследствие высокой стойкости к воздействию внешних факторов окружающей среды резинотехнические изделия и шины разрушаются чрезвычайно медленно. Окружающая среда подвергается длительному воздействию вредных выделений, в том числе канцерогенных и токсичных веществ, выделяющихся в воздух и мигрирующих в грунтовые воды. Одним из путей утилизации значительных объемов резиновой крошки является вовлечение её в производство полимерных композиционных материалов [1–4]. Целесообразность такого способа модификации определяется не только экологической составляющей, но и возможностью вторично использовать специфические свойства каучука – эластичность, составляющую основу резины.

В работе использовался активный резиновый порошок, получаемый методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Исходное сырье для получения модификатора – отработанные автомобильные покрышки, фракционный состав резинового порошка включает частицы не более 0,5 мм.

Резиновые частицы были получены в результате «шокового» нагрева во внутренней камере роторного диспергатора. Такой способ измельчения позволяет обеспечить сохранение в резине имеющихся антиокислителей и антистарителей. Эти компоненты, переходя в полимерный композит, повышают его стойкость к воздействию кислорода воздуха, замедляют процессы старения [1]. Был проведен сравнительный анализ свойств резиновой крошки производства ООО «Чеховский регенератный завод» (РЧС) и ООО «Втор-Ресурс», г. Санкт-Петербург (РКС).

На рис. 1 представлено изменение количества золь-фракции при кипячении образцов резиновой крошки в ацетоне.

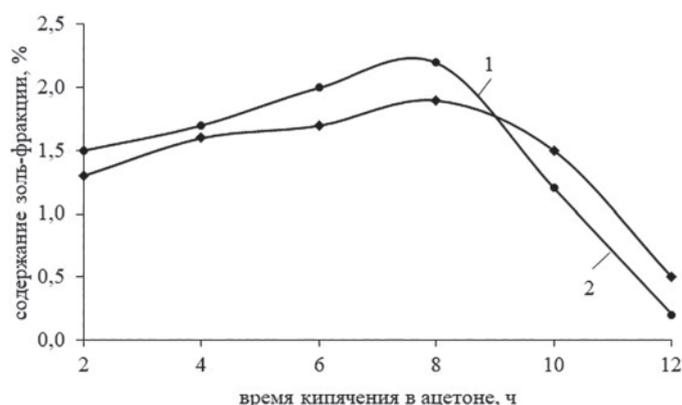


Рис. 1. Изменение количества золь-фракции при кипячении образцов резиновой крошки в ацетоне.

Установлено, что по истечении 6 ч воздействия паров кипящего ацетона масса образцов РК уменьшилась на 2%. Далее при кипячении в течение 12 ч масса образцов несколько возросла (наблюдалось снижение растворимой части – золь-фракции). Наблюдаемая экстремальная зависимость золь-фракции связана с тем, что в начале процесса увеличивается количество растворимой части в результате вымывания несшитой части каучука и, возможно, пластификаторов и добавок в резиновой крошке. Затем лимитирующими являются процессы набухания резиновой крошки, что и приводит к повышению массы образцов.

В работе были определены температуры вулканизации несшитой части резиновой крошки различного производства. На гидравлическом прессе ГПР-1 были получены таблетки при различных температурах и давлении. Прессование осуществляли в пресс-форме, имеющей 4 гнезда. В формующие гнезда холодной пресс-формы

засыпали резиновую крошку, уплотняли, вставляли пуансоны и далее разогревали с помощью нагревателя до температуры 150°C и 170°C. После чего осуществляли прессование при давлении 100 кгс/см². Форма выдерживалась при этом давлении 2 ч, а затем охлаждалась и распрессовывалась. Размер полученных таблеток составил 15±0,2×10 мм.

Надо отметить, что при температуре 150°C и рабочем давлении 100 кгс/см² образцы РКЧ и РКС рассыпались, а при температуре 170°C и рабочем давлении 100 кгс/см² образцы РКЧ и РКС запрессовались. Таким образом, температура вулканизации несшитой части резиновой крошки образцов РКЧ и РКС составила 170°C.

На рис. 2 приведены данные электронной микроскопии, демонстрирующие морфологические особенности частиц активного резинового порошка. Каждая частица такого порошка состоит из множества слабосвязанных резиновых фрагментов размером от 3 до 50 мкм.

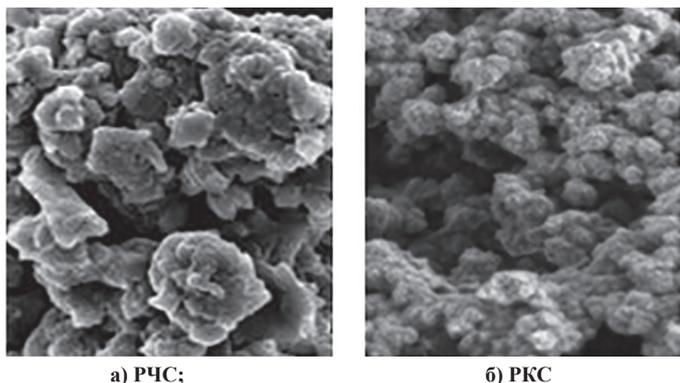


Рис. 2. Микрофотографии частиц активного резинового порошка (×500).

В работе использовались коммерческие марки этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола – СБС. Блок-сополимер стирола был представлен маркой Kraton D1102, этиленвинилацетат – маркой ЭВА 11306-075 с содержанием винилацетатных групп 18%. В работе были исследованы композиты на основе этиленвинилацетата, блок-сополимера стирола и резиновой крошки.

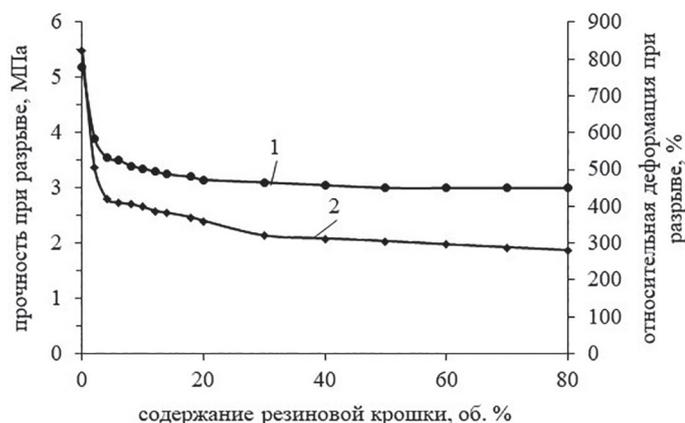


Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве материалов на основе этиленвинилацетата от содержания резиновой крошки. 1 – концентрационная зависимость прочности при разрыве; 2 – концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве.

Приготовление композиций проводили на лабораторном экструдере. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм, зазор – 1 мм, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Применялась экструзионная установка с двумя зонами обогрева, с диаметром шнека 32 мм, длина шнека – 12 D, частота вращения шнека – 25 об./мин. Температура в зонах экструдера поддерживалась на уровне 120 и 130°C. Формование образцов проводилось методом открытого прессования на гидравлическом прессе. Заранее подготовленную форму устанавливали в пресс и прогревали до температуры формования материала (170°C), температуру контролировали с помощью термомпары. После достижения требуемой температуры форму извлекали из пресса, на дно формы помещали полиамидную пленку, загружали необходимую навеску материала, сверху помещали полиамидную пленку.

Затем форму устанавливали в пресс и выдерживали под давлением 100 кг/см² в течение 10 мин. После распрессовки форму извлекали из пресса и вынимали образец. Перед испытаниями образцы выдерживали в течение 7 суток для прохождения остаточных процессов релаксации. Деформационно-прочностные характеристики образцов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной разрывной испытательной машине при скорости растяжения 20 мм/мин (рис. 3).

Концентрационную зависимость прочности при разрыве, представленную на рис. 3, можно условно разделить на две области: в области малых степеней наполнения (содержание резиновой крошки – менее 2 об.%) значения прочности при разрыве резко уменьшаются, а во второй области (содержание резиновой крошки – более 2 об.%) прочность при разрыве практически не изменяется. Концентрационную зависимость относительного удлинения при разрыве также можно разделить на две области: в первой области при введении 2 об.% резиновой крошки относительное удлинение при разрыве композита уменьшается с 822% до 280%. Во второй области наблюдается монотонное снижение (с небольшой скоростью) относительного удлинения при разрыве с ростом концентрации наполнителя. Полученные результаты согласуются с данными о влиянии эластичного наполнителя на свойства композитов, представленными в литературе [5–7].

Микрофотографии процесса растяжения и разрыва композитов представлены на рис. 4.

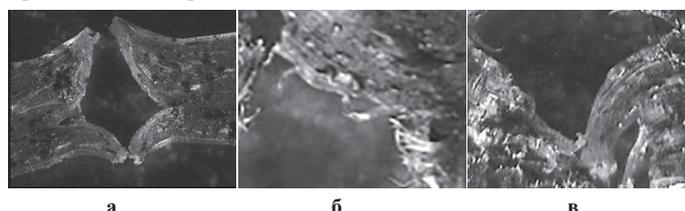


Рис. 4. Микрофотографии поверхности разрушенных материалов на основе этиленвинилацетата. а) 4 об.% резиновой крошки; б) 8 об.% резиновой крошки; в) 12 об.% резиновой крошки.

Из приведенных снимков видно, что причиной разрушения композита является образование ромбовидных пор. Адгезионная прочность между этиленвинилацетатом и резиновой крошкой обусловлена наличием полярных винилацетатных групп в сополимере и кислородсодержащих групп на поверхности наполнителя. В наполненных композитах частицы наполнителя способны деформироваться совместно с полимерной матрицей, как представлено на схеме (рис. 5) [8–9].

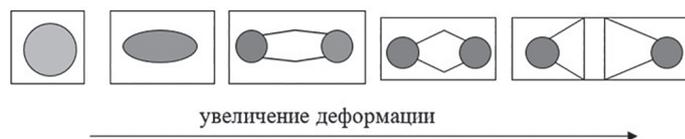


Рис. 5. Схема деформации наполненных образцов.

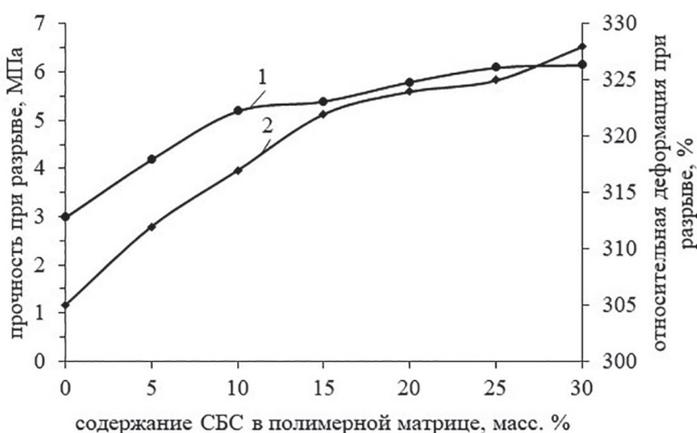


Рис. 6. Зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве материалов на основе этиленвинилацетата от содержания стирола блок-сополимера (содержание резиновой крошки – 50 об.%). 1 – концентрационная зависимость прочности при разрыве; 2 – концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве.

Были приготовлены шесть наполненных композиций, содержащих в полимерном связующем от 5 масс.% до 30 масс.% СБС. Деформационно-прочностные зависимости этих композиций от содержания стирольного блок-сополимера в полимерной матрице представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что введение стирольного блок-сополимера привело к повышению уровня максимальной нагрузки в момент разрушения образцов в 3 раза. Наилучшие результаты получены при использовании связующего, в состав которого введено 30 масс.% СБС. При этом данному составу свойственна наибольшая деформация до разрушения, что свидетельствует о его повышенной эластичности.

Установлено, что использование этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола позволяет получить высоконаполненные полимерные композиты с повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания резинонаполненных композитов, содержащих до 80 об.% наполнителя.

Литература

1. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Рециклинг отходов резинотехнических изделий (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. №1. С. 6–24.
2. Fazli A., Rodrigue D. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers // Materials. 2020. N13 (3). P. 782–813.
3. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П., Перфильев А.А. Альтернативная технология изготовления резиновых изделий из продуктов рециклинга автомобильных шин // Каучук и резина. 2017. Т. 76. №3. С. 172–175.
4. Kakroodi A.R, Rodrigue D. Highly filled thermoplastic elastomers from ground tire rubber, maleated polyethylene and high density polyethylene // *Plastics Rubber and Composites*. 2011. Vol. 42. N3. P. 115–122.
5. Kontareva T.A., Kechek'yan A.S., Sinevich E.A., Serenko O.A. Features of the deformation behaviour of particulatefilled composites based on polyethylene and rubber particles at elevated temperatures // *International Polymer Science and Technology*. 2014. Vol. 41. N2. P. 37–44.
6. Костромина Н.В., Борисова В.С., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С. Исследование высоконаполненных композиционных материалов на основе термопластов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. №3 (152). С. 34–37.
7. Контарева Т.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. Влияние свойств матричного полимера на деформационные характеристики дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. №5. С. 799–804.
8. Контарева Т.А., Александров А.И., Кечекьян А.С., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. Механизм разрушения высоконаполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2013. Т. 19. №2. С. 154–162.
9. Jiang Tao Zhang, Song Dan Ping, Zhang Me, Zhai Peng Cheng. Microstructure Deformation and Fracture Mechanism of Highly Filled Polymer Composites under Large Tensile Deformation // *Journal of Physics Conference Series*. 2014. Vol. 419. N 1. P. 123–131.

Исследование способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата

Study of methods for obtaining unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate

К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС, А.Ю. ГЕРВАЛЬД

K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS, A.YU. GERVALD

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе получены ненасыщенные полиэфирные смолы на основе продуктов химического рециклинга вторичного полиэтилентерефталата различными агентами. Изучены основные характеристики полученных ненасыщенных полиэфирных смол. В сравнении с другими показаны преимущества процесса, основанного на одновременном гликолизе и межцепном обмене полиэтилентерефталата и олигоэтилентерефталата с гидроксильными концевыми группами, а именно: возможность получения полиэфирных смол с высокой молекулярной массой (M_w) 3100 г/моль и меньшее влияние побочных реакций и реакций деструкции.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, химический рециклинг, гликолиз, сложные олигоэфиры, ненасыщенные полиэфирные смолы

In this work, methods for obtaining unsaturated polyester resins based on the products of chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate with various agents are compared. A process based on simultaneous glycolysis and interchain exchange of polyethylene terephthalate and oligoethylene phthalate with hydroxyl end groups has been proposed. The advantages of this process are shown, including rapid obtaining polyester resins of high molecular weight and the lesser influence of side reactions and degradation reactions. The unsaturated resin with a weight average molecular weight of 3100 g/mol was obtained.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, chemical recycling, glycolysis, oligoesters, unsaturated polyester resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-46-49

Введение

Утилизация отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) представляет собой актуальную задачу современной науки и промышленности [1, 2]. При этом одновременно происходит активное развитие и дальнейший рост мощностей производства полиэфиров. Так, в стратегии развития химического комплекса России до 2030 года среди продуктовых направлений промышленности первым приоритетом обозначены, в том числе, полиэтилентерефталат, волокна на его основе и терефталевая кислота [4].

В настоящее время основным способом рециклинга ПЭТ является дробление с последующим гранулированием. Этот способ имеет ряд недостатков [5]. Он приводит к снижению значимых характеристик ПЭТ в каждом цикле переработки, чувствителен к влажности, зачастую требует раздельного сбора отходов разных цветов. Этим недостатком лишен химический рециклинг полиэтилентерефталата [5–7]. Наиболее исследованы гидролиз и алкоголиз (метанолиз), которые позволяют получить терефталевую кислоту (ТФК) и диметилтерефталат (ДМТФ), соответственно. В меньшей степени актуальны для ПЭТ ацидолиз и эфирилиз [6, 7]. В последнее время можно наблюдать наиболее активное развитие именно гликолиза ПЭТ [1].

Гликолиз представляет собой химическую реакцию взаимодействия ПЭТ с соединениями, которые имеют в своей структуре две и более гидроксильные группы. В качестве таких соединений, так называемых агентов гликолиза, используют этиленгликоль (ЭГ) [1, 2, 5–7], диэтиленгликоль (ДЭГ), редко другие гликоли [5–7], а также продукт гликолиза ПЭТ этиленгликолем – бис(2-гидроксиэтил терефталат) (БГЭТ) [2, 3, 8], олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами – как олигоэтилентерефталаты (ОЭТ) [2, 3], так и другие сложные олигоэфиры [9, 10].

Основной целью химического рециклинга вторичного ПЭТ является получение мономеров и различных сополиэфиров. В свою очередь, из мономеров можно получить ПЭТ, по свойствам ана-

логичный первичному. Такой полимер может быть использован в тех же областях, что и первичный – в изделиях пищевого и медицинского назначения [11–13]. Из сополиэфиров на основе ПЭТ чаще всего получают аморфные материалы для волокон, в которые включены звенья 1,4-циклогександиметанола [14], изофтала-та [15], фурандикарбоновой кислоты [16], 1,3-пропандиола [17] и 2-метил-1,3-пропандиола [18], изосорбида [19], фталата [20, 21].

Кроме ПЭТ и волокон на его основе, в стратегии развития химического комплекса упомянуты и промышленные лакокрасочные материалы. Такие материалы производят, в том числе, на основе ненасыщенных полиэфирных смол (НПС). При этом одним из основных мономеров для их синтеза является малеиновый ангидрид (МА), который также обозначен в стратегии продуктовым направлением первого приоритета. Другими часто используемыми мономерами являются фталевый ангидрид (ФА) или фталевая кислота, малеиновая или фумаровая кислоты, ЭГ, ДЭГ, 1,2-пропиленгликоль. Актуальным направлением исследования является получение ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного ПЭТ. Для получения таких НПС используют выделенный и очищенный продукт гликолиза ПЭТ этиленгликолем [22] или пропиленгликолем [23], гликолизат без разделения [24], ортофталевую смолу на основе вторичного ПЭТ [25].

Можно выделить различные подходы к получению ненасыщенных полиэфирных смол из продуктов химического рециклинга ПЭТ. Первый состоит в гидролизе или алкоголизе ПЭТ до ТФК или ДМТФ [5–7] и последующем синтезе НПС с добавлением остальных мономеров (рис. 1, а). Другим способом является синтез смолы на основе продукта гликолиза ПЭТ низкомолекулярным гликолем [1, 2, 5–7, 22–24], обычно этиленгликолем [22, 24] (рис. 1, б). Оба способа предполагают снижение молекулярной массы ПЭТ преимущественно до низкомолекулярных веществ – ТФК, ДМТФ, БГЭТ – и последующую поликонденсацию до более высоких молекулярных масс, соответствующих олигоэфиром.

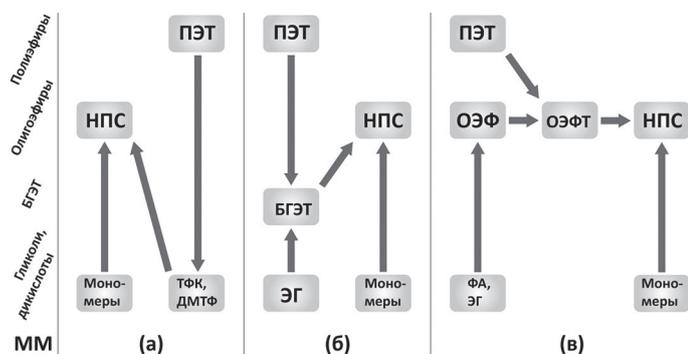


Рис. 1. Основные подходы к получению полиэфирных смол на основе продуктов химического рециклинга вторичного полиэтилентерефталата.

Перспективным может быть получение НПС на основе продуктов химического рециклинга вторичного ПЭТ, полученных под действием на ПЭТ олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами [2, 3, 9, 10]. Такой способ (рис. 1в) включает протекание не только гликолиза, но и межцепного обмена, при этом обе реакции протекают одновременно. В качестве агентов гликолиза в таких реакциях целесообразно использовать олигоэфиры на основе других мономеров, используемых для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол. Например, хорошо известен способ синтеза олигоэтиленфталатов (ОЭФ) из фталевого ангидрида и этиленгликоля. Подобный процесс будет представлять собой ступенчатое снижение молекулярной массы: от ПЭТ до олиго(этилен фталат-со-терефталатов) под действием олигоэтиленфталатов, от олиго(этилен фталат-со-терефталатов) до НПС под действием других мономеров: диэтиленгликоля, малеинового ангидрида.

Таким образом, целью работы является сравнение способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата при использовании диметилтерефталата как продукта метанолиза ПЭТ, продуктов гликолиза этиленгликолем или олигоэтиленфталатами.

Материалы и методы

ПЭТ использован в виде вторичного прозрачного ПЭТ-флекса с долей основной фракции не менее 95%, размером хлопьев от 5 до 10 мм. Среднечисловая молекулярная масса вторичного ПЭТ составляет 26000 г/моль [8].

В качестве мономеров использованы фталевый ангидрид (ч.д.а.), очищенные перегонкой этиленгликоль (ч.д.а.) и диэтиленгликоль (ч.д.а.), которые также выступили агентами гликолиза. Реагенты предоставлены компанией ОАО «Жилевский завод пластмасс». Также использован диметилтерефталат (х.ч., Sigma Aldrich). В качестве катализатора проводимых процессов использовали двухводный ацетат цинка (х.ч., Sigma Aldrich).

Гликолизат ВНЕТ-1 получали гликолизом вторичного ПЭТ. Для этого к 100 г вторичного ПЭТ добавляли раствор 2,28 г двухводного ацетата цинка в 250 г этиленгликоля при 190°C, после чего систему перемешивали при 250 об/мин до полного исчезновения фазы ПЭТ. Затем реакционную смесь переносили в 1 л воды и охлаждали в течение 2 часов. Отфильтрованный осадок сушили до достижения постоянной массы.

Олигоэтилентерефталат (ОЭФ) ОЕР-1 получали поликонденсацией этиленгликоля и фталевого ангидрида. В расплав ангидрида при температуре 140°C вводили этиленгликоль в мольном соотношении ангидрида к гликолю 1:1,25. Затем систему выдерживали при постоянной температуре в течение 1,5 часов, после чего температуру увеличивали до 190°C и вели реакцию под вакуумом 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений.

Для получения олиго(этилен фталат-со-терефталата) (ОЭФТ) ОЕРТ-1 проводили одновременный гликолиз и межцепной обмен РЕТ-1 и ОЕР-1. Образцы были совместно расплавлены при температуре 275°C в атмосфере инертного газа (азот), после чего температуру понижали до 250°C и вели реакцию в течение 1,5 часов при перемешивании 50 об/мин.

Синтез ненасыщенных полиэфирных смол вели при температуре 150°C под вакуумом 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений. Мольные соотношения мономеров и звеньев олигомерных агентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов ненасыщенных полиэфирных смол USP-1, USP-2 и USP-3.

Реагент	Соотношение количества вещества реагентов (звеньев реагентов)		
	в UPR-1	в UPR-2	в UPR-3
МА	1	1	1
ДЭГ	1	1	1
ФА	1	1	0
ЭГ	2	0	0
ДМТФ	1	0	0
ВНЕТ-1	0	1	0
ОЕРТ-1	0	0	2

Состав исходного сырья подтверждали методом ИК-НПВО-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum Two FT-IR Spectrometer фирмы PerkinElmer в области 4000–400 см⁻¹. Для этого определяли коэффициент корреляции спектров ПЭТ-флекса РЕТ-1 и чистого ПЭТ.

Термическое поведение ПЭТ и полупродуктов ВНЕТ-1, ОЕР-1 и ОЕРТ-1 исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Geratebau GmbH) в атмосфере инертного газа (аргон) со скоростью потока 100 мл/мин в интервале температур от 0 до 300°C. Измерения проводили при скорости нагревания 10 град/мин.

Молекулярно-массовые характеристики исследовали методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Gilson. Анализ проводили при температуре 25°C в тетрагидрофуране (ТГФ) со скоростью потока 1,0 мл/мин. Для разделения использовали колонку PLgel 3 μm MIXED E. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера, не превышающей 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам полистирола (ПС) фирмы Agilent.

Полимеризация кратных связей является одной из основных побочных реакций при синтезе ненасыщенных полиэфирных смол. В исследованиях все смолы получали без использования ингибиторов радикальной полимеризации. Для определения влияния этого процесса при разных способах получения смол определили массовую долю растворимой в стироле фракции ω_s. К образцу ненасыщенной полиэфирной смолы массой m₁ при температуре 25°C добавляли равную массу стирола, после чего систему оставляли на 12 часов. Затем раствор смолы в стироле декантировали, остаточную шитую фракцию высушивали до достижения постоянной массы m₂. Долю растворимой в стироле фракции рассчитывали по формуле (1):

$$\omega_s = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

Цветность образцов определяли по шкале Гарднера в соответствии с ASTM D1544.

Результаты и обсуждение

На ИК-Фурье спектре образца ПЭТ-флекса РЕТ-1 (рис. 2) присутствуют полосы поглощения 2957, 2921, 2851, 1715, 1608, 1580, 1504, 1472, 1451, 1409, 1387, 1369, 1339, 1243, 1176, 1116, 1096, 1042, 970, 897, 873, 844, 723 см⁻¹. Эти полосы соответствуют частично кристаллическому ПЭТ [26]. Коэффициент корреляции спектров образца РЕТ-1 и чистого ПЭТ составил 99,7%.

На кривой ДСК образца РЕТ-1 (рис. 3) площадь пика плавления (250°C) значительно превосходит площадь пика кристаллизации (125°C), что подтверждает частично кристаллический характер образца РЕТ-1. Температура плавления также соответствует температуре плавления ПЭТ, приведенной в литературе [1, 8].

На кривой ДСК образца ВНЕТ-1 (рис. 3) присутствует пик 110°C, который соответствует плавлению бис(2-гидроксиэтил)терефталата [1]. Кроме того, на кривой заметны менее интенсивные пики 130 и 210°C, которые могут соответствовать плавлению растворов олигомеров с разной степенью поликонденсации друг в друге [2], а также кипению этиленгликоля.

Молекулярно-массовое распределение образца ВНЕТ-1 подтверждает выводы, сделанные на основании результатов ДСК (рис. 3). На кривой ГПХ присутствуют четко выраженные пики 258, 499 и 756 г/моль, которые соответствуют БГЭТ, димеру и тримеру, соответственно. Также присутствует слабый пик (159 г/моль), который

соответствует продукту побочных процессов гидролиза – терефталевой кислоте.

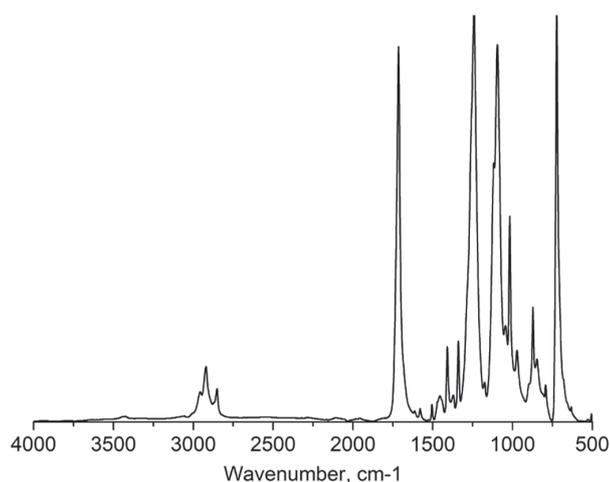


Рис. 2. ИК-Фурье спектр образца РЕТ-1.

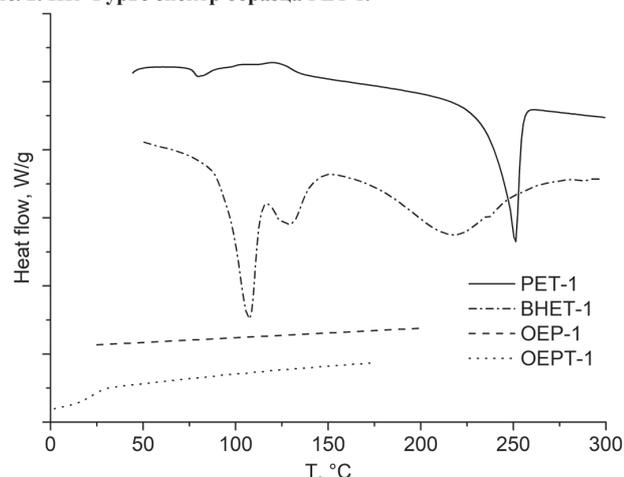


Рис. 3. Кривые ДСК образцов РЕТ-1, ВНЕТ-1, ОЕР-1 и ОЕРТ-1, инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

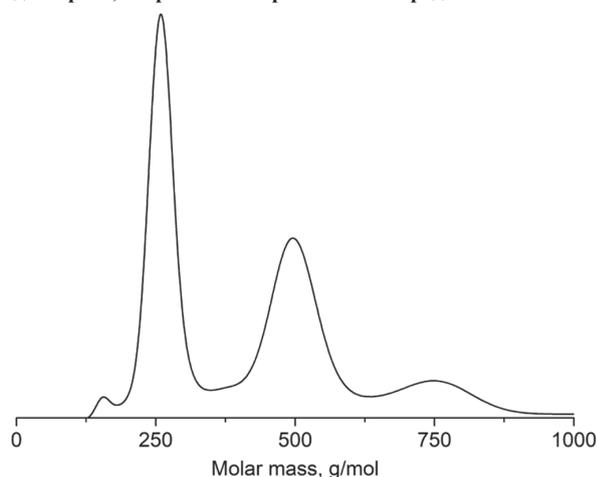


Рис. 4. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образца ВНЕТ-1.

Кривые ДСК образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1 представляют собой прямые линии без пиков, что свидетельствует об аморфности образцов. Это соответствует известным литературным данным [20, 21].

Кривые ГПХ образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1 приведены на рис. 5. Синтезированный олигоэтиленфталат обладает среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярными массами 759 и 1335 г/моль соответственно, коэффициент полидисперсности (PDI) составляет 1,76. Рассчитанная конверсия для ОЕР-1 составляет 99,13%. Условная расчетная конверсия для олиго(этилен фталат-со-терефталата) ОЕРТ-1 составляет 99,68% при среднечисловой молекулярной массе 1502 г/моль, средневесовой 3124 г/моль и коэффициенте полидисперсности 2,08.

Далее проводили синтез ненасыщенных полиэфирных смол. Время синтеза до окончания выделения низкомолекулярных сое-

динений составило 4,5 часа при синтезе смолы UPR-1, 4 часа в случае UPR-2 и 2 часа – для UPR-3. Такая разница по времени реакции связана с различной природой процессов. Полиэфирные ненасыщенные смолы UPR-1 и UPR-2 синтезированы с преимущественным протеканием поликонденсации более низкомолекулярных (UPR-1) или менее низкомолекулярных (UPR-2) мономеров. При получении смолы UPR-3 основной вклад вносили реакции гликолиза олиго(этилен фталат-со-терефталата) диэтиленгликолем и различными олигоэфирными с концевыми гидроксильными группами, которые не приводят к образованию низкомолекулярных соединений. Кривые ГПХ ненасыщенных полиэфирных смол приведены на рис. 6.

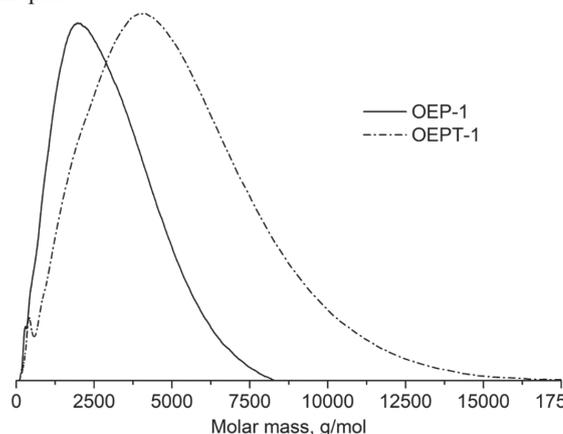


Рис. 5. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1.

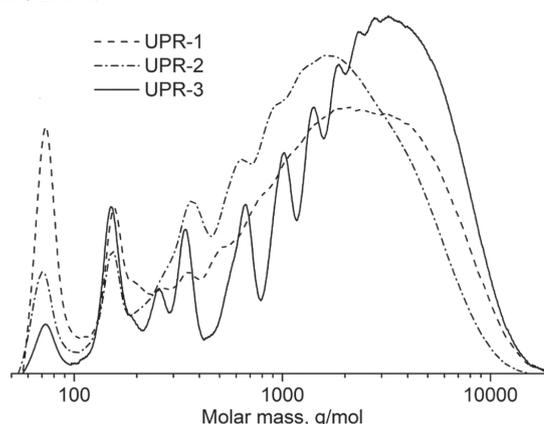


Рис. 6. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образцов USP-1, USP-2 и USP-3.

Первые два пика соответствуют низкомолекулярным соединениям – этиленгликолю (69 г/моль) и фталевой и терефталевой кислоте (153 г/моль), образование которой происходит при гидролизе фталевого ангидрида, БГЭТ, олигоэфиров. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, определенные по кривым ГПХ смол, а также индекс полидисперсности и другие характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики образцов ненасыщенных полиэфирных смол USP-1, USP-2 и USP-3.

Образец	M_n , г/моль	M_w , г/моль	PDI	ω_s , %	Цветность (по Гарднеру)
UPR-1	428	2392	5,58		5
UPR-2	557	1942	3,49		4
UPR-3	945	3101	3,28	100	2

Молекулярно-массовые характеристики ненасыщенных смол UPR-1 и UPR-2 сопоставимы, однако смола на основе диметилтерефталата обладает более низкой среднечисловой молекулярной массой и большим коэффициентом полидисперсности, чем НПС на основе гликолизата, за счет высокого содержания низкомолекулярных соединений. Полученная гликолизом ненасыщенная полиэфирная смола UPR-3 обладает наибольшей среднечисловой и средневесовой молекулярной массой при наименьшем коэффициенте полидисперсности, несмотря на ярко выраженные пики этиленгликолевого и диэтиленгликолевого диэфиров терефталевой

кислоты. Цветность образца зависит в первую очередь от побочных реакций образования альдегидов [27]. В ряду образцов UPR-1, UPR-2, UPR-3 происходит уменьшение значения цветности по Гарднеру и увеличение доли растворимой фракции. Оба этих факта могут быть объяснены накоплением эффектов побочных реакций при более длительном протекании процесса.

Выводы

Сопоставлены три подхода к получению ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного ПЭТ: на основе диметилтерефталата, бис(2-гидроксиэтил)терефталата и его олигомеров, олиго(этилен фталат-со-терефталатов). Смесь БГЭТ и олигоэтилентерефталатов получена гликолизом ПЭТ под действием этиленгликоля, ОЭФТ получены гликолизом и межцепным обменом ПЭТ и олигоэтиленфталата. Показано, что способ получения НПС, основанный на гликолизе ПЭТ олигоэфирными с концевыми гидроксильными группами, позволяет получить смолу с наибольшими молекулярными массами ($M_n = 945$ г/моль, $M_w = 3101$ г/моль), наименьшей полидисперсностью (3,28). Также способ позволил максимально избежать протекания побочных и деструктивных реакций и получить полностью растворимую НПС.

При получении полиэфирных смол на основе ПЭТ под действием олигоэфиров отсутствует необходимость в температурах более 250°C, все этапы могут быть осуществлены последовательно в одном емкостном реакторе периодическим способом, в рецептуре используют широкодоступное сырье. В связи с этим актуальны дальнейшие исследования процессов химического рециклинга ПЭТ под действием олигоэфиров с целью определения возможности их масштабирования до промышленных объемов.

Литература

1. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата. Пластические массы, 2020, №11–12, с. 51–53. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53>.
2. Киршанов К.А., Томс Р.В. Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил)терефталата и его олигомеров. Пластические массы, 2021, №3–4, с. 50–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52>.
3. Kirshanov, K., Toms, R., Melnikov, P., Gervald, A. Investigation of Polyester Tire Cord Glycolysis Accompanied by Rubber Crumb Devulcanization. *Polymers* 2022, 14, 684. <https://doi.org/10.3390/polym14040684>
4. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ, Министерства энергетики РФ от 8 апреля 2014 года N 651/172 «Об утверждении Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» (с изменениями на 14 января 2016 года) [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru>. Дата обращения: 15.01.2022.
5. Damayanti, Wu, H.-S. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* 2021, 13, 1475. <https://doi.org/10.3390/polym13091475>.
6. Shojaei, B., Abtahi, M., Najafi, M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polym. Adv. Technol.* 2020, 31, 2912–2938. <https://doi.org/10.1002/pat.50232912>.
7. Barnard, E.; Jonathan, J.; Arias, R.; Thielemans W. Chemolytic depolymerisation of PET: a review. *Green Chem.* 2021, 23, 3765–3789. <https://doi.org/10.1039/d1gc00887k>.
8. El Mejjati A., Harit T., Riahi A., Khiari R., Bouabdallah I., Malek F. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters. *EXPRESS Polym. Lett.* 2014, 8(8), 544553. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.58>
9. Colomines, G.; Robin, J.-J.; Tersac, G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. *Polymer* 2005, 46(10), 3230–3247. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.047>.
10. Colomines, G.; Rivas, F.; Lacoste, M.-L.; Robin, J.-J. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290(7), 710–720. <https://doi.org/10.1002/mame.200400391>.
11. Корольчук А.А., Жаворонок Е.С., Легонькова О.А., Кедик С.А. Влияние смесей полиэтиленгликолей в качестве мазевой основы на физико-химические свойства лавсановых аграмматичных раневых повязок. Тонкие химические технологии, 2019, 14(5), с. 71–78. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-71-78>.
12. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. Вопросы депротенизации натурального латекса. *Каучук и Резина* 2020, 79(6), с. 310–316. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2020-79-6-310-316>.
13. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю. Эластомерные композиции в составе раневых повязок. *Каучук и Резина*, 2021, 80(3), 150–154. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2021-80-3-150-154>.
14. Turner S.R. Development of amorphous copolyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2004, 42, 5847–5852. <https://doi.org/10.1002/pola.20460>.
15. Nagahata R., Sugiyama J., Velmathi S., Nakao Y., Goto M., Takeuchi K. Synthesis of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) by copolymerization of ethylene isophthalate cyclic dimer and bis(2-hydroxyethyl) terephthalate. *Polym. J.* 2004, 36(6), 483–488. <https://doi.org/10.1295/polymj.36.483>.
16. Terzopoulou Z., Papadopoulou L., Zamboulis A., Papageorgiou D.G., Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N. Tuning the properties of furandicarboxylic acid-based polyesters with copolymerization: a review. *Polymers* 2020, 12(6), 1209. <https://doi.org/10.3390/polym-12061209>.
17. Joon H.K., Sang Y.L., Jun H.P., Won S.L.Y., Seok K.N. Kinetics of polycondensation and copolycondensation of bis(3-hydroxypropyl terephthalate) and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77(3), 693–698. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3:3.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3:3.CO;2-Q).
18. Lewis C.L., Spruiell J.E. Crystallization of 2-methyl-1,3-propanediol substituted poly(ethylene terephthalate). I. Thermal behavior and isothermal crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100(4), 2592–2603. <https://doi.org/10.1002/app.22786>.
19. Descamps N., Fernandez F., Heijboer P., Saint-Loup R., Jacquel N. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) copolymerized with various amounts of isosorbide. *Appl. Sci.* 2020, 10(3), 1046. <https://doi.org/10.3390/app10031046>.
20. Lee B., Lee J.W., Lee S.W., Yoon J., Ree M. Synthesis and non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene phthalate-co-terephthalate)s. *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44(9), 1682–1691. <https://doi.org/10.1002/pen.20168>.
21. Connor D.M., Allen S.D., Collard D.M., Liotta C.L., Schiraldi D.A. Effect of comonomers on the rate of crystallization of pet: u-turn comonomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81(7), 1675–1682. <https://doi.org/10.1002/app.1599>.
22. Chaeichian S., Pourmahdian S., Afshar Taromi F. Synthesis of unsaturated polyester resins from PET wastes: effect of a novel co-catalytic system on glycolysis and polyesterification reactions. *Des. Monomers Polym.* 2008, 11(2), 187–199. <https://doi.org/10.1163/15685508X298080>.
23. Duque-Ingunza I., López-Fonseca R., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz J.I. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes. *J. Mater. Cycles Waste* 2013, 15(3), 256–263. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0117-x>.
24. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата. Пластические массы, 2019, №9–10, с. 20–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22>.
25. Pączkowski P., Puszka A., Gawdzik B. Green Composites Based on Unsaturated Polyester Resin from Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Wood Flour as Filler—Synthesis, Characterization and Aging Effect. *Polymers* 2020, 12, 2966. <https://doi.org/10.3390/polym12122966>.
26. Ziyu, C.; Hay, J.N.; Jenkins, M.J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *Eur. Polym. J.* 2012, 48, 1586–1610. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.006>.
27. Scheirs J., Long T.E. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. London: John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 750 p. <https://doi.org/10.1002/0470090685>.

Карбоксильные производные фосфазенов как модификаторы полимерных стоматологических материалов

Carboxyl derivatives of phosphazenes as modifiers of polymeric dental materials

Е.М. ЧИСТЯКОВ¹, В.В. МАСЛЕННИКОВА¹, П.А. ЮДАЕВ¹,
В.П. ЧУЕВ², Б.В. КЛЮКИН², В.Ф. ПОСОХОВА²

E.M. CHISTYAKOV¹, V.V. MASLENNIKOVA¹, P.A. YUDAEV¹,
V.P. CHUEV², B.V. KLYUKIN², V.F. POSOKHOVA²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва

² АО ОЭЗ «ВЛАДМИВА», Россия, Белгород

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² JSC «VLADMIVA» Experimental Plant, Belgorod, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

В качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций использованы арилоксифосфазены, содержащие в связанных с фосфором радикалах карбоксильные группы и способные к сополимеризации с акриловыми связующими. Получены и испытаны наполненные модифицированные стоматологические композиции. Показано, что наилучшими механическими и физико-химическими показателями обладают отвержденные композиции с модификатором на основе арилоксифосфазена с 4-оксикоричными и эвгенольными радикалами в фосфазеновом кольце.

Ключевые слова: фосфазены, реставрационная стоматология, адгезия, композиционный материал

The aryloxyphosphazenes containing carboxylic groups in phosphorus-linked radicals and capable of copolymerization with acrylic binders were used as modifiers of dental polymer compositions. Filled modified dental compositions have been obtained and tested. It has been shown that the best mechanical and physicochemical parameters are exhibited by cured compositions with a modifier based on aryloxyphosphazene with 4-hydroxycinnamic and eugenol radicals in the phosphazene ring.

Keywords: phosphazene, restorative dentistry, adhesion, composite material

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-50-52

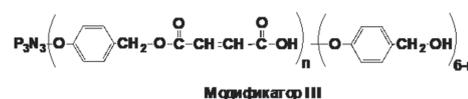
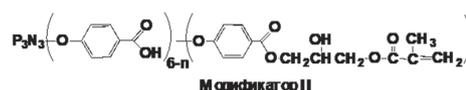
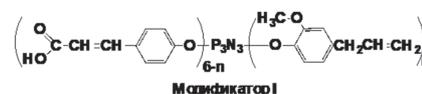
Актуальной проблемой в современной практике восстановления и протезирования зубов по-прежнему остается создание материалов с улучшенными свойствами [1, 2], одним из главных свойств является совместимость стоматологических композиций с тканями зуба и/или поверхностью металла [3–6], которая может быть затруднительна из-за вязкости системы [7]. Немаловажным фактором при применении материала является его усадка [8–9], также вероятность содержания остаточных количеств композита в ткани зуба и полости рта после реставрации зуба [10], долговечность композиций и повышение их физико-механических свойств [11, 12]. Ещё одним важным критерием является адгезия стоматологического материала к металлам и зубным тканям [13]. Одним из способов решения проблемы низкой адгезии и улучшения свойств композита может стать модификация полимерного связующего [14].

При использовании в качестве модификаторов низкомолекулярных мономеров или олигомеров не удается достигнуть удовлетворительной усадки материала. В случае высокомолекулярных модификаторов возникает проблема совместимости компонентов вследствие высокой вязкости системы [6]. Как известно [15–18], модификаторы на основе фосфазенов, в частности, карбоксилсодержащих, часто используют при создании стоматологических композиционных материалов, благодаря тому, что они являются нетоксичными и не вызывают проблем с вязкостью системы. Однако композиции, модифицированные олигосилесквioxанами и фосфазенами, не обладают необходимой адгезией.

Поэтому целью настоящей работы является выбор подходящего органо-неорганического модификатора и состава стоматологических полимерных композиций для обеспечения их наилучшей адгезии к тканям зуба и металлам, а также повышения эксплуатационных свойств материала. В качестве базовой была выбрана

композиция, состоящая из 2,2-бис-[4-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)фенил]-пропана (Бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в массовом соотношении 3:2.

В работе были использованы функциональные фосфазены I–III, содержащие, наряду с карбоксильными группами, также радикалы со способными к сополимеризации кратными связями. Методы синтезов соединений I–III и их характеристики приведены в работах [19–21].



Приготовление наполненных модифицированных композиций

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, загружали 45 г базовой композиции и 5 г модификатора. После подачи в колбу аргона смесь при перемешивании нагревали до 60°C и выдерживали до полного растворения модификатора. Получали по 50 г каждого модифицированного связующего.

Наполненные композиции готовили в смесителе-гомогенизаторе смешением 77 масс.% стеклянного наполнителя и 33 масс.%

модифицированного связующего. В качестве фотоницирующей системы вводили 0,37 масс.% смеси камфорохинона и этил-4-аминобензоата, взятых в мольном соотношении 1:2.

Для отверждения композиций использовали стоматологический фотополимеризатор Rainbow Curing Light с LED-технологией. Время облучения композиций 40 с, длина волны 420–480 нм. Модуль упругости определен по ISO 4049:1988. Прочность при сжатии определена по ISO 604:2002. Твердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердометра Shimadzu Micro Hardness Testers HNV-2 с нагрузкой 100 грамм-силы, приложенной в течение 40 секунд через 24 часа после светового отверждения.

Ведение в базовую композицию модификаторов I–III существенно изменяет механические и физико-химические характеристики наполненных отвержденных композиций, так как наличие карбоксильных групп способствует улучшению адгезии композиций к зубной ткани. При этом наилучшее значение показала композиция, содержащая модификатор I, адгезия которой более чем в 6 раз больше по сравнению с немодифицированной композицией (рис. 1).

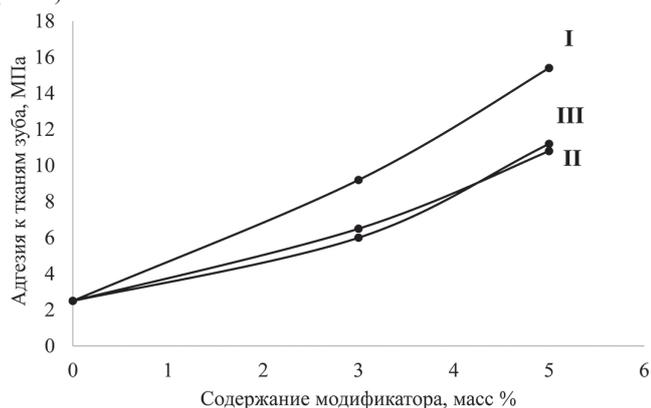


Рис. 1. Изменение адгезии композиций к тканям зуба.

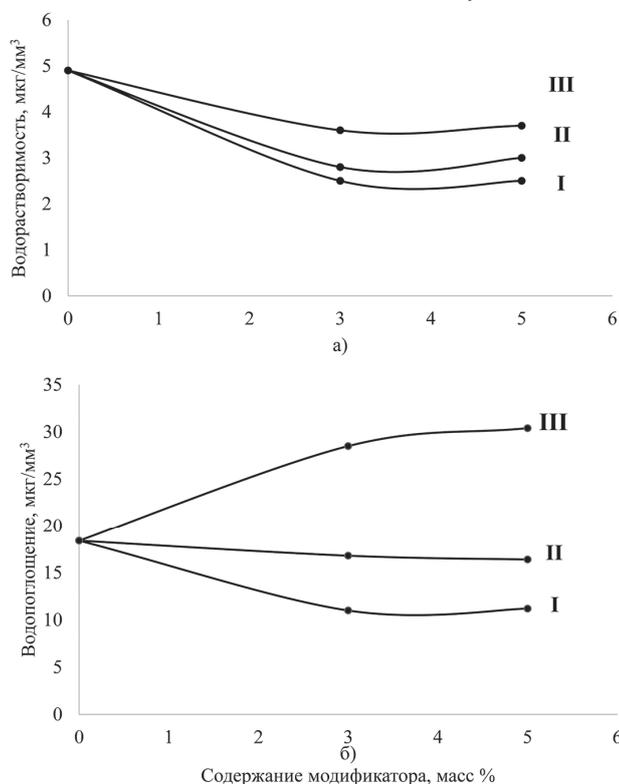


Рис. 2. Зависимость водорастворимости (а) и водопоглощения (б) композиций от количества модификаторов.

Так, наличие карбоксильных групп в соединениях I–III в зависимости от содержания модификаторов приводит к некоторому ухудшению водорастворимости (рис. 2а) и водопоглощения (рис. 2б), однако для всех модификаторов эти значения не превышают допустимые. По требованиям ГОСТ Р 51202-98 для наполненных композиций водорастворимость должна быть не более 50 мкг/мм³ и водопоглощение не более 5 мкг/мм³.

Значения микротвёрдости по Виккерсу всех модифицированных композиций практически не отличаются (рис. 3а), равно как и разрушающее напряжение при изгибе (рис. 3б). По требованиям ГОСТ Р 51202-98 для наполненных композиций разрушающее напряжение при изгибе должно быть не менее 50 МПа.

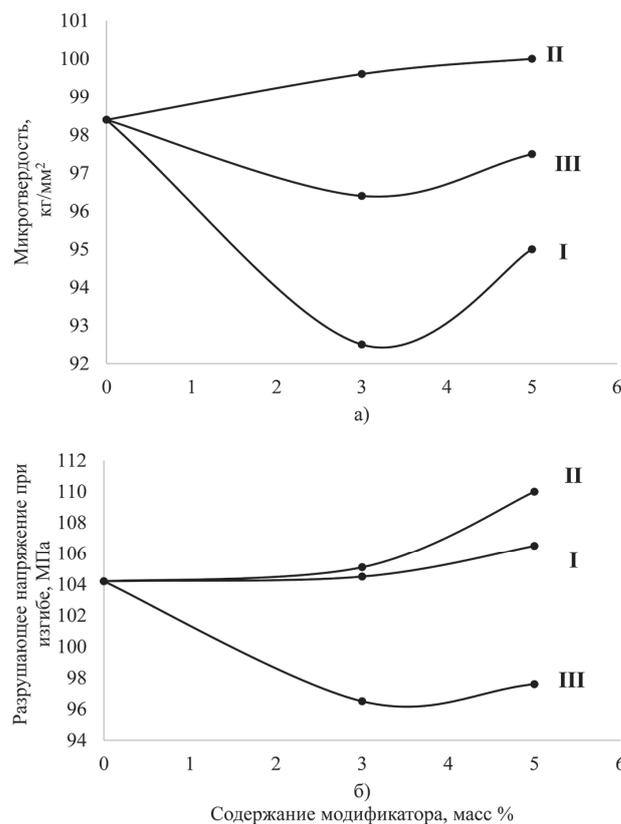


Рис. 3. Изменение микротвердости (а) и разрушающего напряжения при изгибе (б) в зависимости от содержания модификаторов I–III.

Наибольшие значения разрушающего напряжения при сжатии достигаются при использовании модификатора I – в полтора раза выше, чем для немодифицированной композиции (рис. 4).

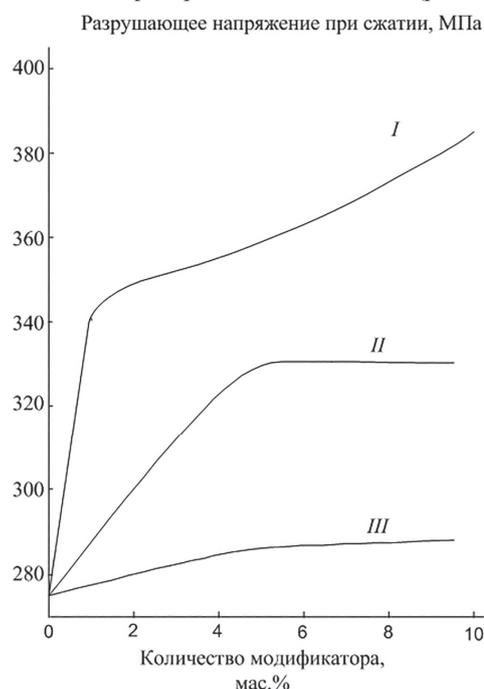


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии для наполненных-отвержденных композиций от содержания модификаторов I–III.

Выводы

По совокупности критериев рационального использования модификаторов в качестве модификаторов I–III для стоматологических композиций можно заключить, что в препаративном плане,

синтез, выделение и очистка модификатора III наиболее трудоёмки. Кроме того, не удалось достичь полной конверсии гекса-пара-гидроксиметилфеноксидтрифосфазена в целевой продукт. По ряду эксплуатационных характеристик композиции на основе данного модификатора также уступают двум другим. Получение модификаторов I и II в меньшей степени трудоёмкое, но физико-химические и физико-механические параметры композиций для модификатора I всё же превосходят таковые с добавками II.

Литература

1. Tao O., Wu, D.T., Pham H.M., Pandey, N., Tran S.D. Nanomaterials in craniofacial tissue regeneration: A review. *Applied Sciences*, 2019, V. 9, p. 317. <https://doi.org/10.3390/app9020317>.
2. Chi M., Qi M., Lan A., Wang P., Weir M.D., Melo M.A., Sun X., Dong B., Li C., Wu J. et al. Novel Bioactive and Therapeutic Dental Polymeric Materials to Inhibit Periodontal Pathogens and Biofilms. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, V. 20, p. 278. <https://doi.org/10.3390/ijms20020278>
3. Raorane D.V., Chaughule R.S., Pednekar S.R., Lokur A. Experimental synthesis of size-controlled TiO₂ nanofillers and their possible use as composites in restorative dentistry *Saudi Dent. J.*, 2019, V. 31, p. 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2019.01.008>
4. Nguyen T.M.T., Wang P.W., Hsu H.M., Cheng F.Y., Shieh D.B., Wong T.Y., Chang H.J. Dental cement's biological and mechanical properties improved by ZnO nanospheres. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2019, V. 97, p. 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.007>
5. Salama A. Cellulose/calcium phosphate hybrids: New materials for biomedical and environmental applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, V. 127, p. 606–617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.130>
6. Wu Y.R., Chang C.W., Chang K.C., Lin D.J., Ko C.L., Wu H.Y., Chen W.C. Effect of micro-/nano-hybrid hydroxyapatite rod reinforcement in composite resins on strength through thermal cycling. *Polym. Compos.*, 2019, V. 40, p. 3703–3710. <https://doi.org/10.1002/pc.25232>
7. Schmider M. Organisch-anorganische Hybridmaterialien, Nanokomposite und Polyelektrolyte für Anwendungen in der Dentalchemie. Inaugural-Dissertation, Freiburg im Breisgau, 2006.
8. Srivastava R., Liu J., He C., Sun Y. BisGMA analogues as monomers and diluents for dental restorative composite materials. *Mater. Sci. Eng.:C*, 2018, V. 88, p. 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.011>
9. He J., Garoushi S., Säilynoja E., Vallittu P.K., Lassila L. The effect of adding a new monomer “Phene” on the polymerization shrinkage reduction of a dental resin composite *Dent. Mater.*, 2019, V. 35, p. 627–635. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.006>
10. Peutzfeld A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences.*, 1997. V. 105. №2. p. 97–116. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>
11. Feng D., Guo X., Jiang X., Zhan X., Zhang J., Shi Z., Cui Z., Zhu S. Properties of methacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss-ma) doped methacrylate-based dental resins and composites containing glass flake/Ba-Al-SiO₂ glass powder as inorganic dental fillers. *Acta Medica Mediterr.*, 2019, V. 35, p. 87–92. http://doi.org/10.19193/0393-6384_2019_1_15.
12. Degrazia F.W., Leitune V.C.B., Visioli F., Samuel S.M.W. Long-term stability of dental adhesive incorporated by boron nitride nanotubes. *Dent. Mater.*, 2018, V. 34, p. 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.11.024>
13. Cadenaro M., Maravic T., Comba A., Mazzoni A., Fanfoni L., Hilton T., Ferracane J., Breschi L. The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dent. Mater.*, 2019, V. 35, P. e1–e22. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.11.012>
14. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, V. 88, p. 866–870. <http://doi.org/10.1134/S1070427215050225>
15. Pat. US 4579880 (publ. 01.04.86). Dental cavity filling composite material.
16. Ten Huisen K.S., Brawn P.W., Reed C.S., Allcock H.R. Low temperature synthesis of a self-assembling composite: hydroxyapatite-poly[bis(sodium carboxylatophenoxy)phosphazene]. *J. Mater. Science: Materials in Medicine.*, 1996. V. 7. №11. p. 673–682. <http://doi.org/10.1007/BF00123406>.
17. Reed C.S., Tenhuisen K.S., Brawn P.W., Allcock H.R. Thermal Stability and Compressive Strength of Calcium-Deficient Hydroxyapatite–Poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] Composites. *J. Chem. Mater.*, 1996. V. 8. №2. P. 440–447. <https://doi.org/10.1021/cm9503644>.
18. Гапочкина Л.Л., Чуев В.П., Посохова В.Ф. и др. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения. *Химическая промышленность сегодня.*, 2010. № 10. С. 26–31.
19. Evgeniy M. Chistyakov, Natalya Kolpinskaya, Vera Posokhova, Vladimir Chuev. Dental Composition Modified with Aryloxyphosphazene Containing Carboxyl Groups. *Polymers.*, 2020, V. 12, №5, p. 1176. <https://doi.org/10.3390/polym12051176>.
20. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, V. 88, №5, P. 866–870. <https://doi.org/10.1134/S1070427215050225>.
21. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuev V.P., Borisov R.S. *Polymer Science, Series B.*, 2013, V. 55, № 5-6, p. 355–359. <https://doi.org/10.1134/S156009041306002X>.