

2022

5-6

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ



МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

Юбилей

- ◇ Михаилу Леонидовичу Керберу исполнилось 90 лет.
Поздравляем с юбилеем!

3

Структура и свойства

- ◇ Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов.
И.С. Сиротин, В.В. Петракова, В.В. Киреев
- ◇ Исследование влияния модификации на реокинетику отверждения эпоксиаминной композиции методами реометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. *А.И. Вялов, А.А. Щербина, И.Ю. Горбунова, Ю.В. Олихова, О.И. Лобан, В.А. Дьяконов*

4

13

- ◇ Реологические свойства при растяжении расплавов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики.
К.З. Фам, П.В. Суриков

16

Синтез и технология

- ◇ Синтез полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы.
И.А. Грицкова, С.А. Гусев, В.И. Гомзяк, И.В. Скопинцев, Е.В. Анохин, М. Хаддаж, М.С. Царькова, С.М. Левачев

20

- ◇ Полимеризация малорастворимых в воде мономеров в присутствии оксиэтилированного полиалкиленгликоля Лапрола 6003 – оксиэтилированного продукта алкоголятной сополимеризации окиси пропилена с глицерином..
И.А. Грицкова, И.Д. Ковтун, В.И. Гомзяк, Е.В. Милушкова, С.А. Гусев, Е.С. Ключин, М. Хаддаж, Г.А. Романенко, С.М. Левачев, Е.В. Беленко, С.Н. Чвалун

25

- ◇ Синтез и исследование свойств полиазометинов на основе карбамида и ароматических диальдегидов.
Т.А. Борукаев, Л.И. Л.И. Китиева, А.Х. Маламатов

32

Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Физико-механические свойства металлополимерных систем на основе полипропилена.
Н.Т. Кахраманов, Х.В. Аллаhverдиева

36

- ◇ Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. *Ч.Н. Нгуен, А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов*

39

Анализ и методы расчетов

- ◇ Аналитическая форма усреднения операторов по конформациям отдельной мономерной единицы макромолекулы.
Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, С.В. Внукова

45

- ◇ Развитие шероховатости и снижение твердости поверхности абразивного износа в различных видах полиэтилена. Часть II.
В.Р. Гумен, В.В. Коврига

47

Переработка

- ◇ Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антипирена эфиров целлюлозы.
Р.Н. Плотникова, В.И. Корчагин, Л.В. Попова

50

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н., проф. Э.Р. Бадамшина

к.т.н. М.И. Горюловский

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 11.07.2022 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.28а, этаж 4, офис 414 В

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://www.a1print.ru/>

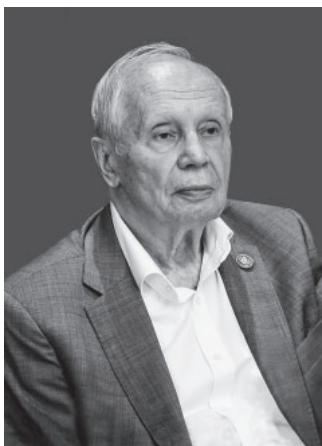
тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 471



УЧЕНЫЙ, УЧИТЕЛЬ И ДРУГ

Михаилу Леонидовичу Керберу исполнилось 90 лет.

Поздравляем с юбилеем!

Михаил Леонидович Кербер родился 4 июля 1932 г. в Севастополе. Военные годы провел в эвакуации в Омске. В 1949 г., окончив московскую школу, Михаил Кербер поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева. В студенческие годы он успевал не только отлично учиться, но и ходить в горные походы — на Кавказ, в Хибины.

В 1954 г. М.Л. Кербер окончил органический факультет МХТИ, получив диплом с отличием, и был направлен в Институт пластмасс МХП, где проработал четыре года, занимаясь разработкой методов переработки новых полимеров.

С 1958 по 1962 гг. он обучался в аспирантуре МХТИ на кафедре профессора И.П. Лосева, исследовал синтез ароматических и арилатифатических полиамидов. После защиты диссертации до 1965 г. работал в НИИ пластмасс — старшим научным сотрудником, заместителем заведующего отделом. Основные направления его научных исследований в те годы были сосредоточены на разработке новых видов изделий оборонной техники.

В феврале 1965 г. М.Л. Кербер стал доцентом кафедры переработки пластмасс. Он пришел на кафедру, когда практически только начал складываться коллектив, и с самых первых дней активно включился во все сферы жизни и деятельности кафедры: подготовил программы и начал читать курс лекций «Физикохимия полимеров», затем «Физико-химические основы переработки полимеров», последние годы — «Экологические аспекты производства, переработки и применения полимеров». Много лет он был заместителем заведующего кафедрой по научной работе, которая всегда отличалась многоплановостью, что было оправдано общими тенденциями развития промышленности и отрасли.

В том, что кафедра нашла свое место на огромном «полимерном поле», большая заслуга Михаила Леонидовича Кербера. Его глубокие знания практически во всех сферах полимерной химии и технологии позволили ему определить основные направления своей научной деятельности, которые оказались очень плодотворными и результативными.

Докторскую диссертацию М.Л. Кербер защитил в 1983 г., и с 1984 г. стал профессором. В течение ряда лет он принимал активное участие в учебно-методической и научно-организационной работе в институте и за его пределами: был заместителем председателя секции пластмасс Центрального правления и Московского отделения ВХО им. Д.И. Менделеева; участвовал в организации большого числа конференций, семинаров, курсов повышения квалификации как в МХТИ, так и для работников заводов, ЦЗЛ и институтов МХП по всей стране. В институте много лет работал в Комитете народного контроля.

В настоящее время М.Л. Кербер является членом ученого совета РХТУ, членом редколлегии журнала «Пластические массы», он принимал участие в подготовке «Энциклопедии полимеров», энциклопедии «Машиностроение». Его знания и опыт были оценены и за границей: он неоднократно выезжал с научными выступлениями и для чтения лекций в США, Венгрии, Германию, Швейцарию, Болгарию.

В своих научных исследованиях М.Л. Кербер и его ученики активно сотрудничают с ведущими химическими центрами страны — институтами РАН (ИХФ, ИНЭОС, ИНХС, ИОХ и др.), МГУ,

отраслевыми институтами и фирмами, возникшими на их базе (НИИПМ, НПО «Пластик», НПО «Пластполимер»), а также университетами Германии (г. Ульм и г. Мерзебург).

М.Л. Кербер подготовил более 90 кандидатов наук, являлся научным консультантом ряда докторских диссертаций. Многие из бывших аспирантов выросли в руководителей различных учебных и научных учреждений и подразделений. Он является автором свыше 76 патентов и авторских свидетельств, им опубликовано более 450 работ, среди которых около 10 книг и более 10 учебно-методических пособий.

Михаил Леонидович — Почётный химик СССР, Почётный работник высшего профессионального образования, Почётный авиастроитель. Лауреат премии «Соросовский профессор» (1997), действительный член Международной академии наук экологии, безопасности человека. Член Реологического общества им. Г.В. Виноградова, лауреат премии им. Г.В. Виноградова за весомый вклад в развитие реологии термореактивных полимеров и композитов на их основе (2012).

М.Л. Кербер опубликовал ряд учебников и учебных пособий, которые всегда пользуются успехом у студентов, научных сотрудников и у представителей различных предприятий и фирм. Соавторами его книг и учебников были выдающиеся ученые России: Малкин А.Я., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Сирота А.Г., Берлин А.А., Виноградов В.М. и другие.

Одно из последних его учебных пособий для ВУЗов — «Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы» 2021 года издания.

Трудно сосчитать количество публикаций М.Л. Кербера, среди которых публикации, рецензируемые в международных базах данных Scopus и Web of Science. Его статьи опубликованы в российских журналах: «Высокомолекулярные соединения», «Инженерно-физический журнал», «Материаловедение», «Пластические массы», «Клеи. Герметики. Технологии», «Заводская лаборатория», «Доклады Академии Наук» и многих других.

Его статьи можно встретить в иностранных журналах, таких как Journal of Adh. Sci. and Techno, Composite Interfaces, Materials, Polymer Science, International journal of adhesion and adhesives, Polymer Engineering and Science и многих других.

В год 60-летия образования кафедры (2020), которой он посвятил всю свою жизнь, он опубликовал в журнале «Пластические массы» свои трогательные воспоминания об истории возникновения кафедры технологии переработки пластмасс МХТИ им. Д.И. Менделеева.

Дорогой Михаил Леонидович! Пусть Ваша неиссякаемая энергия и энциклопедические знания не только в области полимеров помогают ещё многим поколениям студентов, аспирантов и сотрудников понять красоту и богатство этой жизни, проявить любовь к науке, и, конечно, дать толчок в развитии себя как личности, потому что такая личность как Вы является ярчайшим тому примером! У Вас есть жизненный опыт и профессионализм, и мы уверены, что Вы еще много сделаете для нашего университета и нашей страны. Здоровья Вам, счастья и новых успехов!

Кафедра технологии переработки пластмасс
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов

Polybenzoxazine binders for polymeric composite materials

И.С. СИРОТИН, В.В. ПЕТРАКОВА, В.В. КИРЕЕВ

I.S. SIROTIN, V.V. PETRAKOVA, V.V. KIREEV

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

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Moscow, Russia

sirotin.i.s@muctr.ru

В результате проведенной работы были получены фосфазенсодержащие бензоксазиновые соединения на основе диаминов различного строения. Полученные соединения охарактеризованы методами ^1H ЯМР спектроскопии, изучены термические и реологические свойства для бензоксазинов на основе диаминов, а также представлены данные по горючести. Исследовано влияние структуры исходного диамина на свойства получаемого мономера и полимера. Изучена кинетика отверждения композиций бензоксазинов с разным содержанием фосфорсодержащих катализаторов-антипиренов на основе гексахлорциклотрифосфазена и м-толуидина. Синтезированные мономеры и полученные композиции бензоксазинов с катализаторами-антипиренами могут быть использованы в качестве термо- и огнестойких связующих для полимерных композиционных материалов, а также в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

Ключевые слова: бензоксазины, полибензоксазины, гетероциклы, термореактивные связующие, фосфазен, гексахлорциклотрифосфазен, кинетика отверждения, горючесть, антипирен, катализ

Phosphazene-containing benzoxazine compounds based on diamines of various structures were obtained as a result of the work performed. The resulting compounds were characterized by ^1H NMR spectroscopy, the thermal and rheological properties of benzoxazines based on diamines were studied, and data of flammability were presented. The effect of the structure of the initial diamine on the properties of the resulting monomer and polymer has been studied. The curing kinetics of compositions of benzoxazines with different contents of phosphorus-containing flame retardant catalysts based on hexachlorocyclotriphosphazene and m-toluidine was studied. The synthesized monomers and the resulting compositions of benzoxazines with flame retardant catalysts can be used as heat and fire resistant binders for polymer composite materials, as well as hardeners for epoxy resins.

Keywords: benzoxazines, polybenzoxazines, heterocycles, thermosetting binders, phosphazene, hexachlorocyclotriphosphazene, curing kinetics, flammability, flame retardant, catalysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-4-12

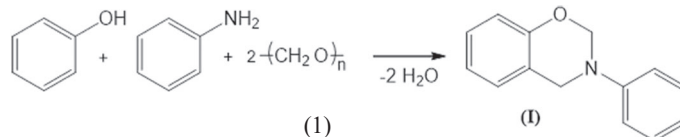
Введение

Полибензоксазины – относительно новый класс термореактивных полимеров, обладающий рядом преимуществ, включая высокие механические свойства и термостойкость, почти нулевую усадку при отверждении и низкое влагопоглощение. Совокупность этих свойств обуславливает растущий интерес к бензоксазинам как к универсальным связующим для композиционных материалов и покрытий, в том числе в электронной и аэрокосмической промышленности [1–6].

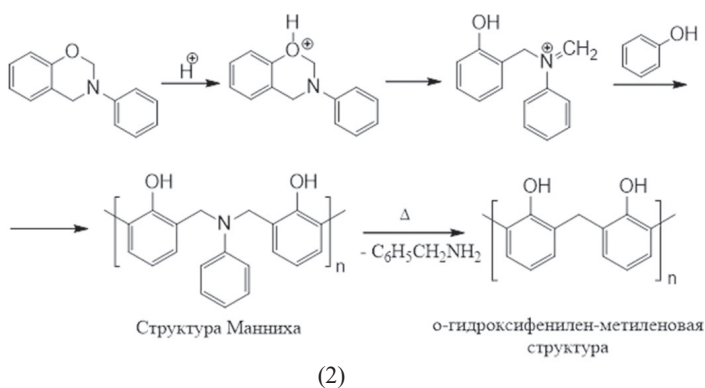
Различают несколько классов бензоксазиновых мономеров, которые отличаются как своим строением, так и физико-химическими свойствами. Бифункциональные мономеры на основе диаминов и монофункциональных фенолов являются более перспективными по сравнению с мономерами на основе дифенолов и моноаминов, поскольку характеризуются повышенными механическими свойствами, термо- и огнестойкостью [2–4, 7–10]. При температуре выше 180°C эти мономеры подвергаются термической полимеризации с раскрытием оксазинового кольца и образованием сшитых полимерных структур, которые можно использовать в качестве связующих для композиционных материалов, в качестве отдельного компонента термореактивных систем, в комбинации с эпоксидными смолами [11], бисмалеимидами, полиуретанами, циановыми эфирами, фталонитрилами и др. [12]. Бензоксазиновые мономеры и олигомеры могут быть переработаны методом литья под давлением (RTM) и вакуумной инфузии благодаря широкому технологическому окну [13–16]. На данный момент бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и анилина (BA-a), а также 4,4'-диаминодифенилметана и фенола (P-ddm) промышленно получают ведущие производители, такие как Huntsman Advanced Materials, Kaneka Aerospace, Gurit и т.д. Несмотря на относительно высокую огнестойкость полимеров на основе чистых бензоксази-

новых мономеров и их смесей с эпоксидными смолами, полимеры на их основе, как правило, не достигают максимального уровня негорючести по стандарту UL-94. Для достижения приемлемой огнестойкости требуется введение антипиренов, в первую очередь фосфорсодержащих, поскольку полибензоксазины с момента их открытия и коммерциализации позиционируются исключительно в качестве безгалогеновых, экологичных, бездымных материалов.

Простейшим представителем бензоксазиновых мономеров является продукт реакции фенола, анилина и параформальдегида (1):



Каталитическая ($T < 160^\circ\text{C}$) и термическая ($T > 180^\circ\text{C}$) полимеризация соединения (I) протекает через несколько стадий [1] (схема (2)):



И хотя бензоксазиновых циклов в образующемся по схеме (2) полимере нет, их называют по исходному мономеру полибензоксазинами (аналогично продукт полимеризации этилена называют полиэтиленом). Мономеры типа I используют в качестве модельных для установления закономерностей образования полимеров и зависимости их свойств от природы радикалов R и наличия в них заместителей, а также числа бензоксазиновых циклов в макромолекуле.

В настоящей работе представлены результаты синтеза бензоксазиновых мономеров различной структуры, их термические и реологические свойства, а также данные по огнестойкости. Для получения бензоксазиновых связующих с максимальными показателями огнестойкости, регламентированными стандартом UL-94, предложено два основных подхода: введение фосфазенов различного строения и использование бензоксазинов на основе диаминов. В первом случае фосфазен может быть пассивным или активным антипиреном, а, например, ариламинофосфазены, помимо понижения горючести, ускорят полимеризацию бензоксазинов. Рассмотрено влияние безгалогенного фосфорсодержащего антипирена на основе гексахлорциклотрифосфазена и м-толуидина на кинетику термического отверждения и горючесть бензоксазинового полимера, а также свойства фосфазен-содержащих бензоксазиновых мономеров с разным содержанием фосфазеновой части.

Бензоксазиновые мономеры на основе ди- и полифенолов и моноаминов

Бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина (ВА-а) является базовым мономером и одним из промышленно выпускаемых бензоксазинов. В работе [6] мономер ВА-а получали растворным методом в среде толуола по схеме (3). В качестве источника формальдегида был использован параформ, так как он удобен в использовании, имеет большой срок хранения, а также более низкую реакционную способность по отношению к первичному амину за счет гетерогенности реакции, что понижает вероятность образования олигомеров с «мостиками» Манниха. Аналогично, по схеме (3) в работе [17] был получен бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и м-толуидина.

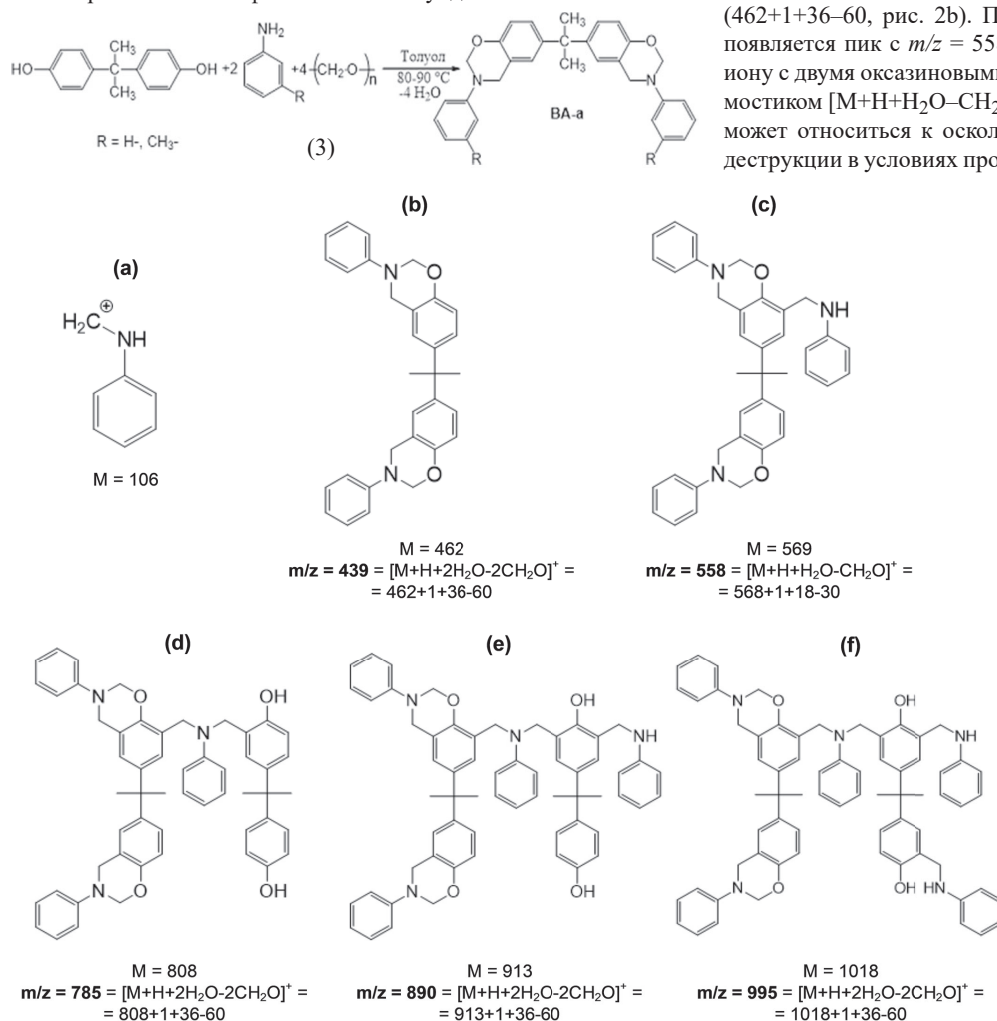


Рис. 2. Структуры ионов (и значения их m/z), образующихся при масс-спектрометрии бензоксазинов ВА-а, полученных по схеме (3).

При таком подходе удается получать бензоксазиновые олигомеры с минимальным количеством фрагментов с гидроксильными группами, которые могут образоваться по реакции Манниха, и избежать нежелательной стадии промывки продуктов реакции раствором щелочи для удаления таких олигомеров, поскольку при их наличии в процессе промывки щелочной водой образуется трудноотделимый устойчивый промежуточный слой.

Полученные таким образом соединения, как известно [18], содержат некоторые количества димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров. Для их обнаружения в работе [6] была использована хромато-масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем, ранее успешно примененная для анализа 1,3-бензоксазинов [9]. Масс-спектры фракций со временем выхода из хроматографической колонки через 13,4; 15,4; и 17,6 минут представлены на рис. 1. Значения m/z бензоксазинов находили по формулам $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ или $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$, где M – молекулярная масса фрагментов, приведенных на рис. 2.

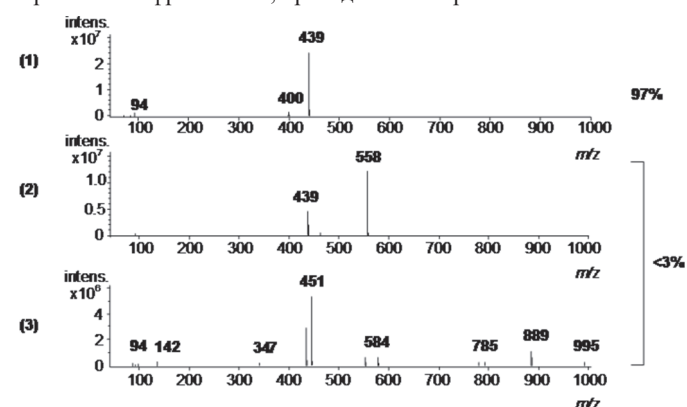


Рис. 1. ESI + масс-спектры фракций бензоксазина, синтезированного по схеме (1). Время выхода фракций 13,4 (1), 15,4 (2) и 17,6 мин (3).

Молекулярные ионы с $m/z = 439$ (время удерживания = 13,4 мин) отвечают дибензоксазину по формуле $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ (462+1+36–60, рис. 2b). При времени удерживания 15,4 минуты появляется пик с $m/z = 558$, который относится к молекулярному иону с двумя оксазиновыми кольцами и одним аминотетилеиновым мостиком $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ (569+1+18–30, рис. 2c); этот же пик может относиться к осколку от димера бензоксазина вследствие деструкции в условиях проведения анализа. Относительная интен-

сивность основного компонента (фракции 1 со временем удерживания 13,4 мин) составляет 97%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта. Ниже приведены другие возможные структуры ионов (и значения их m/z), образующихся при ионизации электро-спреем бензоксазина ВА-а.

Молекулярные ионы с $m/z = 785, 890, 995$ при времени удерживания 17,6 мин отличаются на 104–106 а.е.м., что близко к массе фениламинотриэтилового фрагмента, вероятно, образующегося при фрагментации тримерного или более высокомолекулярных олигомерных бензоксазинов.

Таким образом, при использовании избытка параформальдегида в одностадийном синтезе удастся получать бензоксазиновые мономеры с минимальным количеством олигомеров с фенольными гидроксильными группами, которые могут образовываться по реакции Манниха.

Фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и анилина

Для получения фосфазенсодержащих бензоксазинов в качестве исходных реагентов использовали смеси олигомерных гидрокси-арилоксициклотрифосфазенов с бисфенолом А с различным содержанием фосфазенового компонента, полученные ранее [6] при соотношениях $P_3N_3Cl_6$: бисфенол А = 1:24 (BP-1), 1:16 (BP-2) и 1:12 (BP-3). Условия реакции подобны таковым при синтезе бензоксазина ВА-а на основе только бисфенола А по схеме (4), возможные побочные олигомерные продукты не показаны.

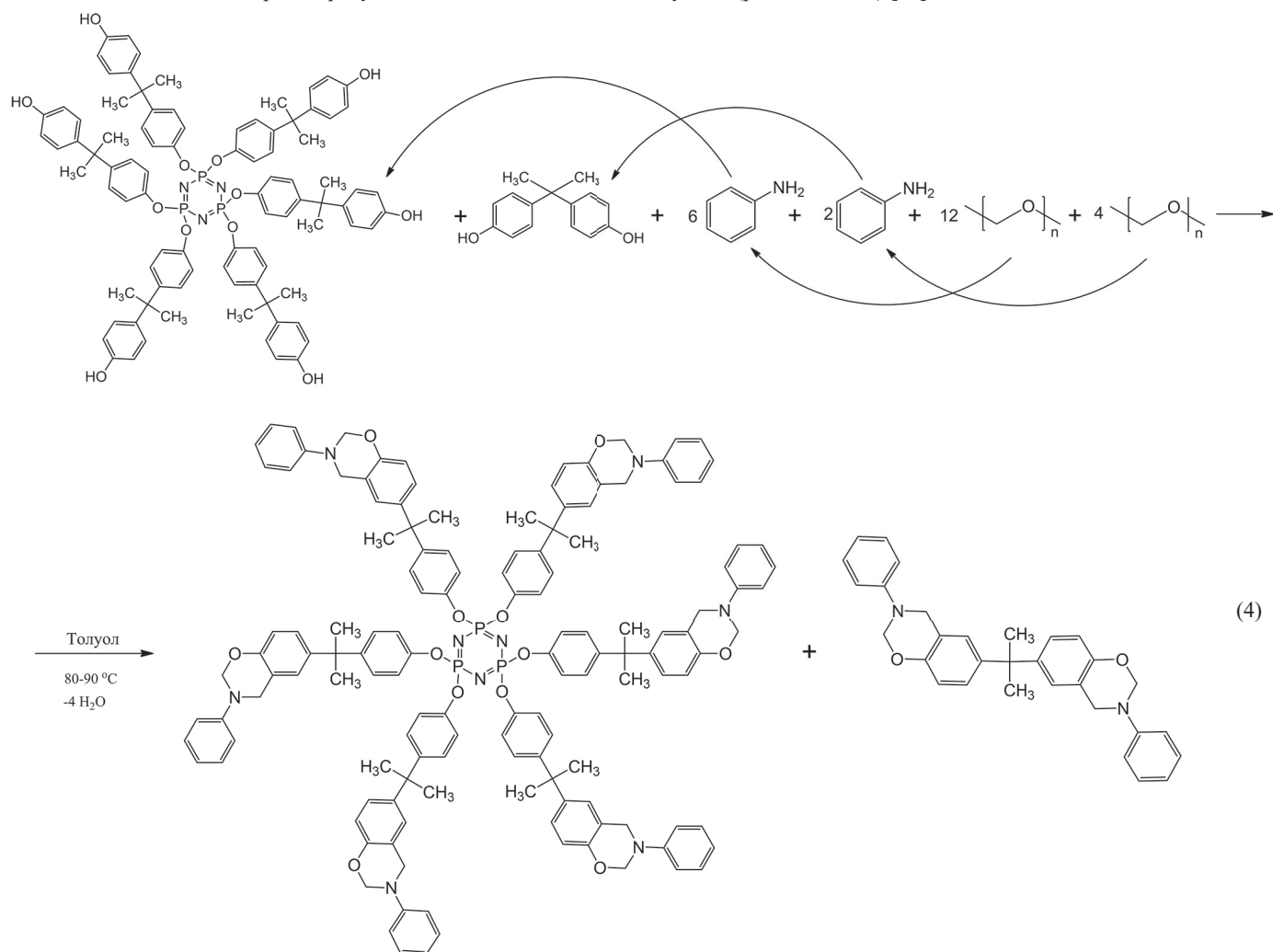


Таблица 1. Результаты 1H ЯМР спектроскопии бензоксазина ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров.

Образец	Содержание фосфазенового фрагмента, %	Относительная интенсивность сигнала 1H ЯМР			
		$-CH_2O-$ ($\delta_H = 5,37$ м.д.)	$-CH_2N-$ ($\delta_H = 4,62$ м.д.)	$-CH_2N-$ в олигомере ($\delta_H = 4,48$ м.д.)	$-CH_3$ ($\delta_H = 1,63$ м.д.)
ВА-а	0	1,00	1,00	0,02	1,49
BP-1	27	1,00	1,01	0,13	2,05
BP-2	40	1,01	0,99	0,17	2,39
BP-3	52	1,00	1,01	0,29	3,19

Результаты 1H ЯМР спектроскопии приведены в таблице 1.

Использование бензоксазиновых мономеров на основе диаминов и монофенолов

В работах [19, 20] были получены бензоксазиновые мономеры на основе диаминов различной структуры по схеме (5). Получение бифункциональных мономеров бензоксазина связано с трудностями: прямое взаимодействие диамина, фенола и формальдегида на первой стадии приводит к образованию гексагидротриазинных циклов, а в силу полифункциональности амина они могут приводить к образованию нерастворимых сверхразветвленных структур по схеме (6). Последние удаляются из зоны реакции, что снижает выход целевого соединения или делает невозможным одностадийный синтез бензоксазинов на основе диаминов. Однако было установлено, что одностадийный синтез можно проводить в смеси растворителей в соотношении толуол:спирт = 2:1 [21].

В работе [19] был получен бензоксазиновый мономер на основе куамина двумя методами: в среде толуола и в его смеси с изопропанолом в соотношении 2:1. На 1H ЯМР спектре продукта, синтезированного в толуоле (рис. 3), виден слабоинтенсивный сигнал с химическим сдвигом при $\delta_H = 5,1$ м.д., который указывает на небольшое количество триазинных структур.

В смеси толуол/изопропанол с объемным соотношением 2:1, благодаря сродству гидроксильных групп к изопропанолу и повышенной общей сольватации, триазинные структуры не образуются (рис. 3, табл. 2) [22]. Бензоксазин на основе 4,4'-диамино-

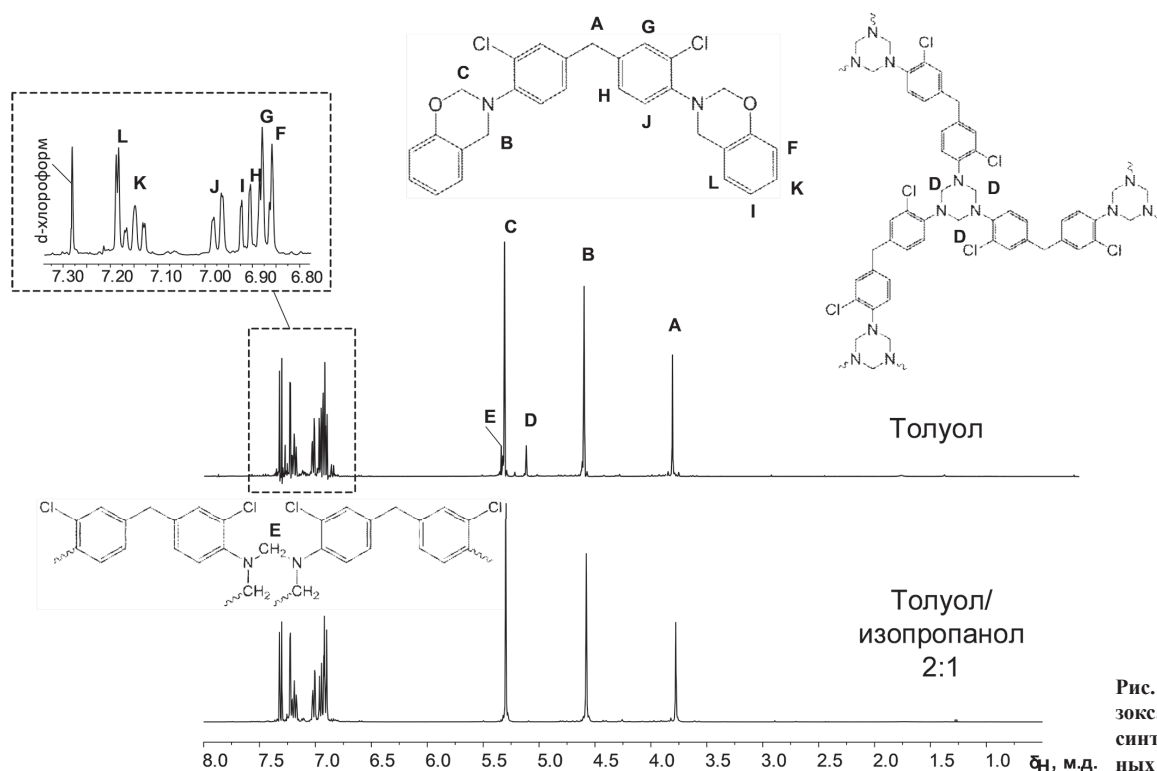


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр бензоксазина на основе кинамина, синтезированного в различных растворителях.

Таблица 2. Результаты ^1H ЯМР спектроскопии бензоксазиновых мономеров на основе диаминов.

Бензоксазин	Значения химических сдвигов δ_{H} м.д.					Ссылка
	Оксазиновое кольцо		Диаминовый фрагмент			
	$-\text{CH}_2-\text{N}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}_2-$	CH_3-	$-\text{CH}-$ группы ароматических колец	
P-ddm	4,70	5,44	3,96	—	6,96 – 7,49	[15]
P-q	4,58	5,30	3,78	—	6,81 – 7,35	—
P-4,4'oda	4,56	5,30	—	—	6,81 – 7,23	[23]
P-3,4'oda	4,58	5,32	—	—	6,42 – 7,24	—
P-mt	4,66	5,39	—	2,04	6,81 – 7,23	—
P-bapp	4,59	5,31	—	1,66	6,81 – 7,27	[24]
P-tper	4,61	5,33	—	—	6,57 – 7,26	—
P-ot	4,44	5,20	—	2,41	6,86 – 7,35	—

дифенилметана (P-ddm) получали аналогичным способом в смеси растворителей толуол/изопропанол.

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H можно сделать вывод, что при проведении реакции в смеси толуол/изопропанол образуется более чистый продукт.

Результаты спектроскопии ^1H ЯМР полученных мономеров приведены в таблице 2, где особый интерес представляют значения химических сдвигов метиленовых протонов оксазиновых колец, которые, по-видимому, не имеют больших различий, за исключением P-ot мономера, в котором сигналы протона оксазинового кольца сдвинуты в более сильное поле. Для известных бензоксазинов P-ddm, P-4,4'oda и P-bapp полученные данные ЯМР полностью согласуются с литературными данными.

Процесс отверждения различных бензоксазиновых мономеров на основе диаминов 4,4'-диаминодифенилметана и кинамина также исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (таблица 3) [19]. Полученные данные показывают, что полимеризация P-ddm протекает в более мягких условиях, чем P-q. Это может быть связано с тем, что ароматические кольца диамина в P-q дезактивированы атомами хлора – присоединение в орто-положение будет затруднено как стерически, так и энергетически (схема (5)).

По результатам ДСК анализа [20] при нагревании в динамическом режиме (таблица 3) наблюдается различие в температурах начала и максимального тепловыделения для мономеров P-4,4'oda и P-3,4'oda с понижением для 3,4' изомера при практически одинаковом тепловом эффекте реакции. Кардинальные различия T_g наблюдаются и в случае мономеров P-ot и P-mt, причем для орто-изомера также наблюдается снижение теплового эффекта реакции на 30%, а T_g различается более чем на 100°C.

Мономеры P-bapp и P-tper в сравнении с мономером P-ddm обладают сравнительно низким тепловым эффектом реакции, что связано с пониженным содержанием в них оксазиновых колец ввиду химического строения диаминов.

Низкая T_g полибензоксазина на основе о-толуидина в сравнении с мономером на основе м-толуидина может быть связана со стерическими затруднениями как при полимеризации, так и при образовании внутримолекулярной водородной связи. Еще одним объяснением низкой теплоустойчивости может быть возможность свободного вращения бензольных колец вокруг σ -связи в бифенильном фрагменте, которое тормозится в полимере на основе P-mt ввиду наличия в мета-положении метильных групп, затрудняющих это вращение [24].

В случае фосфазеносодержащих олигомеров температура начала отверждения, пиковая температура и тепловой эффект реакции понижаются с увеличением доли фосфазенового компонента (рис. 4, таблица 3) в сравнении с бензоксазиновым полимером, не содержащим фосфазена. Это связано, по всей видимости, с уменьшением массовой доли оксазиновых колец в продукте. Также наблюдается понижение температуры отверждения, что может быть обусловлено каталитическим эффектом фосфазеновых фрагментов, ускоряющих полимеризацию бензоксазина.

На основании данных ТГА при нагревании на воздухе (таблица 4) можно сделать вывод о положительном влиянии фосфазенового компонента как на начальные температуры деструкции, так и на величину коксового остатка. Температуры 5%-ной потери массы в сравнении с мономером ВА-а, выше на 12, 20 и 18°C для образцов ВР-1, ВР-2 и ВР-3, соответственно. Температуры 10%-ной потери массы с ростом содержания фосфазеновой фракции практически не отличаются, повысились лишь на 12–14°C [6].

Таблица 3. Результаты ДСК бензоксазиновых мономеров.

Бензоксазин	Характеристики экзотермы отверждения, °C			Теплота полимеризации, Дж/г	T_g , °C
	начало	пик	конец		
BA-a	233	242	252	346	168
BA-mt	222	232	242	346	207
BP-1	223	234	247	297	173
BP-2	209	227	250	283	168
BP-3	181	215	248	247	169
P-ddm	224	234	246	310	190
P-q	242	247	253	295	182
P-4,4'oda	244	249	255	371	170
P-3,4'oda	186	206	266	379	202
P-ot	216	235	251	264	124
P-mt	236	242	248	344	239
P-bapp	243	255	270	223	159
P-tper	249	256	262	302	158

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа полибензоксазинов в среде воздуха.

Полибензоксазин	Температура, °C		Коксовый остаток (%) при		UL-94
	5%-ной потери массы	10%-ной потери массы	800°C	900°C	
BA-a	318	351	0	—	V-1
BP-1	330	365	1	—	V-1
BP-2	338	366	2	—	V-0
BP-3	336	363	2	—	V-0
P-ddm	391	416	46	45	V-1
P-q	380	390	57	57	V-0
P-4,4'oda	338	379	44	42	—
P-3,4'oda	371	392	56	55	V-0
P-ot	337	365	39	39	—
P-mt	397	418	37	30	V-1
P-bapp	387	418	35	32	—
P-tper	380	408	46	45	V-1

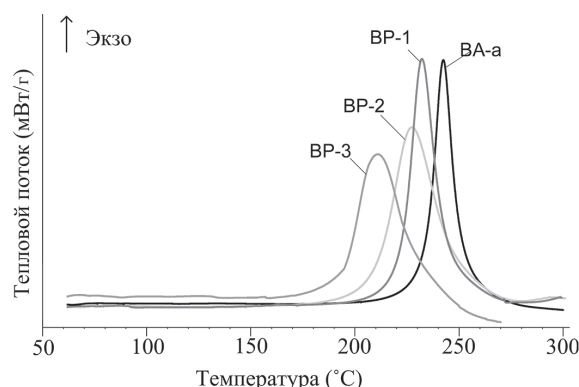


Рис. 4. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения бензоксазина BA-a и фосфазеносодержащих бензоксазинов. Нагревание со скоростью 10 град/мин.

Полибензоксазины на основе диаминов [19, 20] показали более высокие температуры начала деструкции, а также более высокие значения коксового остатка при 800°C. Из таблицы 4 хорошо заметно различие в величине последнего в зависимости от структуры диаминов в полибензоксазинах. Так, полимер на основе P-bapp показывает самый низкий выход угля из-за наличия в структуре метильных групп, однако обладает большим коксовым остатком в сравнении с поли-BA-a и более высокой температурой $T_{5\%}$. Самым высоким выходом кокса обладает полибензоксазин на основе мономера P-3,4'oda. Прямое сравнение термостойкости полибензоксазинов на основе P-4,4'oda и P-3,4'oda свидетельствует не только о наличии определенных групп в звене полимера, но и об их пространственном расположении. По всей видимости, полибензоксазин на основе P-3,4'oda характеризуется более плотной сшивкой.

Полибензоксазины на основе P-4,4'oda и P-ot обладают самыми низкими показателями $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$ в данном ряду бензоксазинов на основе диаминов, однако коксовый остаток полимеров находится на уровне с другими полибензоксазинами.

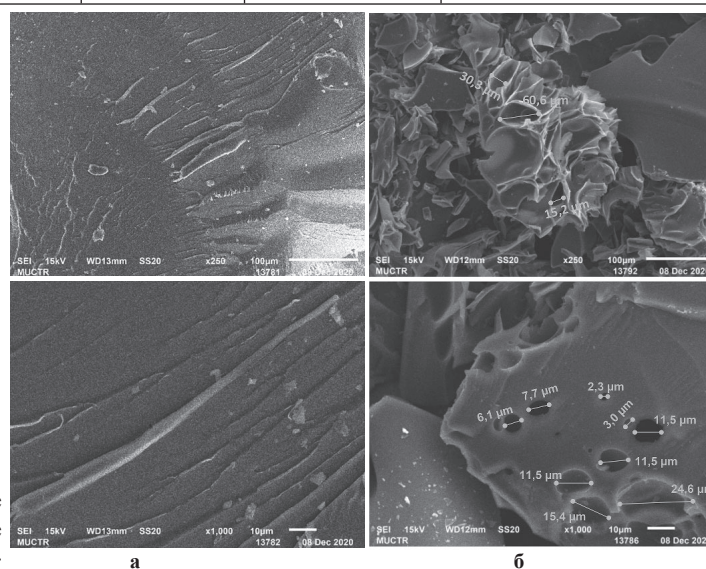


Рис. 5. СЭМ-анализ поверхностей полибензоксазина P-q (а) и коксового остатка (б).

Самые высокие значения термостойкости показали полимеры на основе P-ddm, P-q, P-mt и P-bapp, температура 5%-ной потери массы которых вплотную приближается к 400°C, что на 50–80°C выше, чем у полибензоксазинов на основе бифункциональных мономеров, синтезированных из дифенолов и аминов.

Определение сопротивления горению по стандарту UL-94 показало (таблица 4), что при содержании фосфазена более 30% в композициях (BP-2, BP-3) образцы имеют максимальную стойкость к горению (класс V-0), и наблюдается небольшое вспучивание, более заметное при увеличении содержания фосфазена.

Среди полибензоксазинов на основе диаминов повышенную стойкость к горению имеют полибензоксазины на основе P-q и P-3,4'oda. Полибензоксазины на основе P-mt и P-tper имеют категорию горения V-1.

Поверхность образца полибензоксазина Р-q и коксовый остаток исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 5а видно, что полимер имеет стеклообразную объемную поверхность без каких-либо специфических морфологических особенностей. Можно полагать, что данный полимер находится в стеклообразном состоянии и достаточно хрупок. СЭМ-изображение коксового остатка (рис. 5б) показало, что при горении полибензоксазина образуется плотный вспененный защитный слой с диаметром пор от 2,3 до 60,6 мкм, препятствующий дальнейшему горению полимера [19].

Полученные бензоксазиновые мономеры Р-ddm, Р-q, Р-tper и Р-mt имеют достаточно широкое технологическое окно – 115–225°C (рис. 6) при низкой вязкости (< 1 Па·с), что позволяет перерабатывать эти мономеры методами вакуумной инфузии и трансферным формованием.

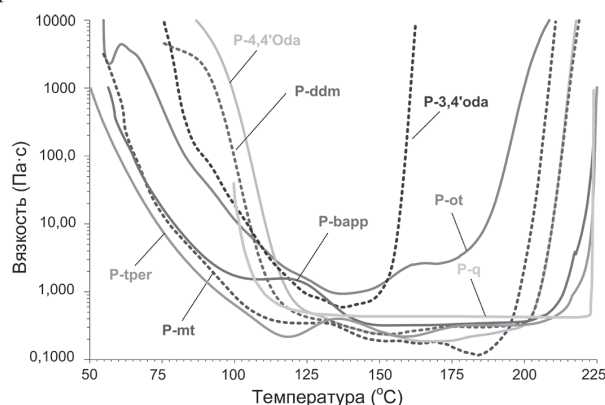
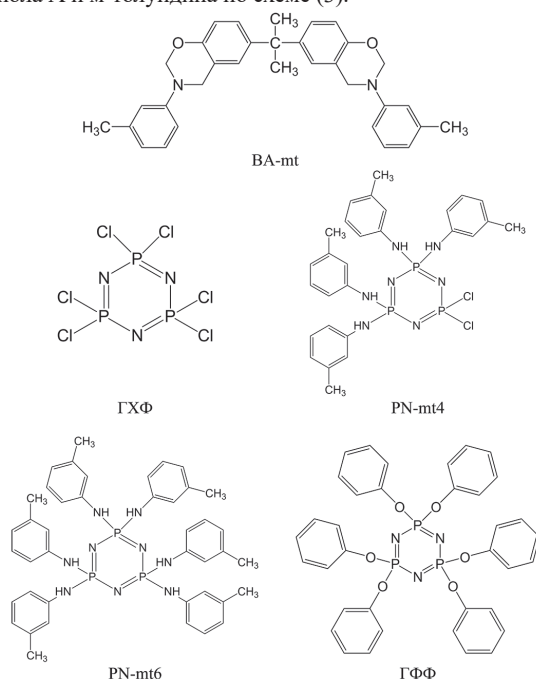


Рис. 6. Изменение вязкости бензоксазиновых мономеров на основе диаминов в динамическом режиме. Нагревание со скоростью 2 град/мин.

Аминофосфазеновые катализаторы-антипилены в составе бензоксазин-эпоксидных композиций

Как следует из вышеизложенного, несмотря на некоторый положительный эффект от введения фосфазенов в мономер ВА-а, по совокупности свойств полибензоксазины на основе диаминов выглядят предпочтительнее. В настоящем разделе описана другая стратегия применения фосфазенов в составе бензоксазиновых композиций, а именно в качестве катализатора полимеризации и антипилены одновременно. Для этого [17] были синтезированы и апробированы в качестве потенциальных катализаторов-антипиленов гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и продукты его взаимодействия с м-толуидином (PN-mt6, PN-mt4) и фенолом (ГФФ). Последний использовали для сравнения, поскольку он не должен влиять на полимеризацию бензоксазинов, но является антипиленом. В качестве мономера использовали бензоксазиновый мономер ВА-mt, синтезированный из бисфенола А и м-толуидина по схеме (3).



Каталитический эффект PN-mt6 выражен заметно: результаты ДСК показывают значительный сдвиг температуры начала отверждения в сторону более низких температур при добавлении модификатора (рис. 7 и табл. 5). При 10%-ном содержании добавки (образец 2) этот сдвиг оказался равным 16°C, для 30%-ного (образец 4) – 37°C. При этом наблюдается снижение теплового эффекта отверждения с 346,2 Дж/г для не модифицированного ВА-mt до 252,0 Дж/г для композиции 4 (30% PN-mt).

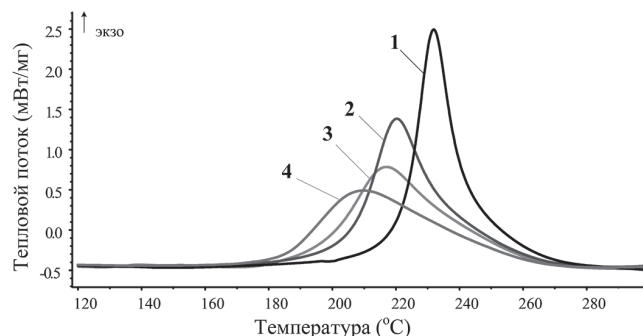


Рис. 7. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения композиций ВА-mt с добавками PN-mt6. Номер кривой соответствует номеру образца в таблице 5.

Возможно, это связано с нуклеофильной атакой неподеленной электронной пары атома азота в PN-mt6 на метиленовый мостик, соединяющий атомы кислорода и азота в бензоксазиновом кольце.

Причиной понижения T_g предположительно является значительный размер молекул модификатора PN-mt6, сравнимый с наночастицами диаметром 1–2 нм. Это приводит к увеличению свободного объема образующейся полибензоксазиновой сетки и уменьшению числа водородных связей между ее фрагментами.

С другой стороны, PN-mt, наряду с каталитическим влиянием на полимеризацию ВА-mt, играет роль сомономера, который может встраиваться в трехмерную структуру полибензоксазина благодаря наличию реакционноспособных групп. Этот эффект связан с повышенной реакционной способностью орто- и пара-положений в м-толуидине за счет присутствия метильной группы в мета-положении, обладающей электронодонорным действием.

Содержание более 10 м.ч. PN-mt6 в составе связующего позволяет достичь категории воспламеняемости V-0 по стандарту UL-94 (таблица 5). Достижение высшей категории огнестойкости обеспечивается как за счет увеличения содержания фенильных остатков в составе, так и за счет синергетического действия вводимых в смесь фосфора и азота.

Каталитическая активность фосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазиновой смолы снижалась в ряду: ГХФ > PN-mt4 > PN-mt6 > ГФФ, причем последний полностью неактивен. ГХФ, PN-mt4 и PN-mt6 снижали температуру начала полимеризации и энтальпию.

Воспламеняемость отвержденных композиций оценивали по стандарту UL-94 (таблица 6). Отвержденный ВА-mt в чистом виде достиг лишь категории воспламеняемости V-1; использование добавок в количестве 5% не снижает общее время горения образцов, за исключением ГХФ. Для всех используемых антипиленов общее время горения уменьшалось с увеличением количества добавки за счет роста содержания фосфазена. Также важно отметить, что ни послесвечения, ни горящих частиц и капель при испытаниях на горение не наблюдалось. Содержание ГФФ 10% и более позволяет получить категорию горючести V-0, при этом, как и предполагалось, он не влияет на процесс полимеризации. Концентрация ГХФ 10% и более также приводила к образованию композиции с категорией горючести V-0. Высокие огнезащитные свойства ГХФ связаны с введением фосфазенового кольца в полимерную матрицу и высоким содержанием фосфора за счет низкой молекулярной массы модификатора (по сравнению с другими добавками). Состав с 15% PN-mt6 достиг категории воспламеняемости V-0, но составы с PN-mt4 имеют категорию воспламеняемости V-1. Таким образом, все представленные добавки повышают огнестойкость бензоксазиновой смолы при увеличении содержания фосфазена.

Примечательна высокая температура стеклования композиции ГХФ-15 (222°C) – единственный превосходящий по теплостойко-

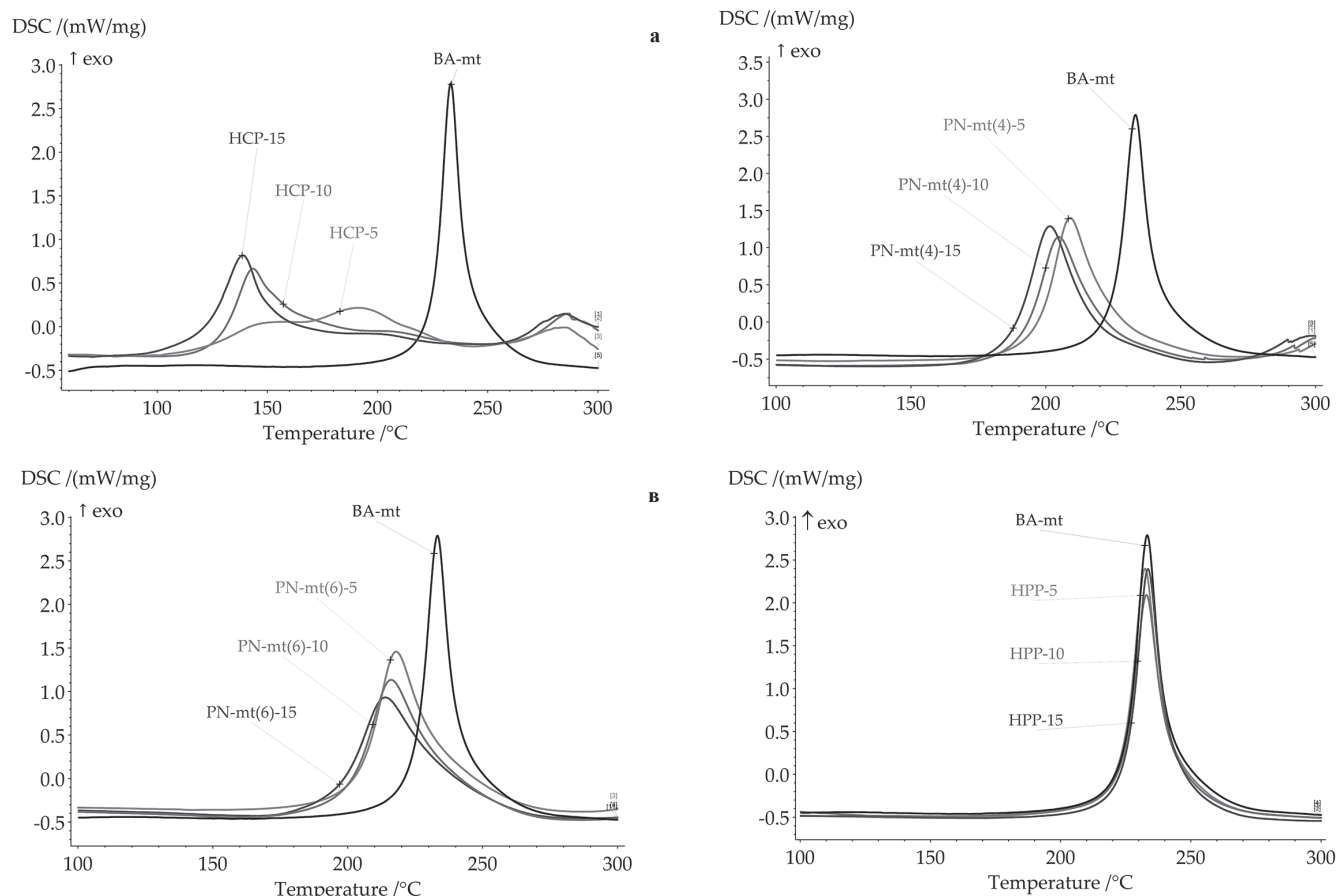
Таблица 5. Результаты ДСК анализа процесса полимеризации мономера ВА-mt с добавкой PN-mt6, температуры стеклования и показатели горючести полученных полимеров.

Образец	Добавка PN-mt6, % масс.	Характеристики экзотермы отверждения, °C			ΔH , Дж/г	T_g , °C	UL-94
		начало	пик	конец			
1	0	222	232	242	346	207	V-1
2	10	206	220	238	269	167	V-1
3	20	196	217	247	261	162	V-0
4	30	185	210	256	252	160	V-0

Таблица 6. Термические свойства и горючесть композиций.

Композиция*	ТГА			ДСК		UL-94
	$T_{\text{начало}}$, °C	$T_{5\%}$, °C	Коксовый остаток при 800°C, %	T_g , °C	$\Delta H_{\text{остаточный}}$, Дж/г	
ВА-mt	348,5	358,5	30	203	38,4	V-1
ГХФ-5	298,7	304,7	28	161*	0	V-1
ГХФ-10	299,6	306,1	30	193*	0	V-0
ГХФ-15	312,5	319,6	35	222*	0	V-0
PN-mt4-5	307,2	318,3	31	159	1,0	V-1
PN-mt4-10	313,1	320,0	33	159	0	V-1
PN-mt4-15	314,4	320,3	34	161	0	V-1
PN-mt6-5	329,1	329,2	27	181	9,3	V-1
PN-mt6-10	324,8	327,1	28	167	6,0	V-1
PN-mt6-15	322,9	327,0	29	160	5,0	V-0
ГФФ-5	345,9	350,1	33	196	21,7	V-1
ГФФ-10	342,6	341,9	31	187	14,4	V-0
ГФФ-15	336,5	336,5	29	176	9,1	V-0
HCP	118,5	–	5	–	–	
PN-mt(4)	257,6	–	35	–	–	
PN-mt(6)	254,1	–	31	–	–	
HPP	332,0	–	4	–	–	

* содержание соответствующей добавки в % показано через дефис после ее обозначения.

**Рис. 8. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения чистого ВА-mt и с добавками ГХФ (а), PN-mt4 (б), PN-mt6 (в) и ГФФ (г). На кривых содержание соответствующей добавки в % показано через дефис после ее обозначения.**

сти немодифицированный полибензоксазин. Данный факт обусловлен образованием дополнительных поперечных межмолекулярных ковалентных связей с участием фенольных групп и связей Р–Cl с выделением HCl и формированием жесткой полимерной сетки из-за полифункциональности модификатора.

Для хлорсодержащих катализаторов выделяющаяся при фенолизе HCl катализирует полимеризацию с раскрытием цикла бензоксазина по кислотному механизму. Для м-толуидинсодержащих катализаторов неподеленная электронная пара атомов азота, находящихся в заместителях, катализирует полимеризацию с раскры-

тием цикла по основному механизму. Наибольшая каталитическая активность ГХФ и PN-mt4 объясняется именно выделением HCl в процессе полимеризации, в этом случае схема полимеризации и размыкание бензоксазинового цикла изменяется с основного (схема (7)) на кислотный механизм (схема (8)).

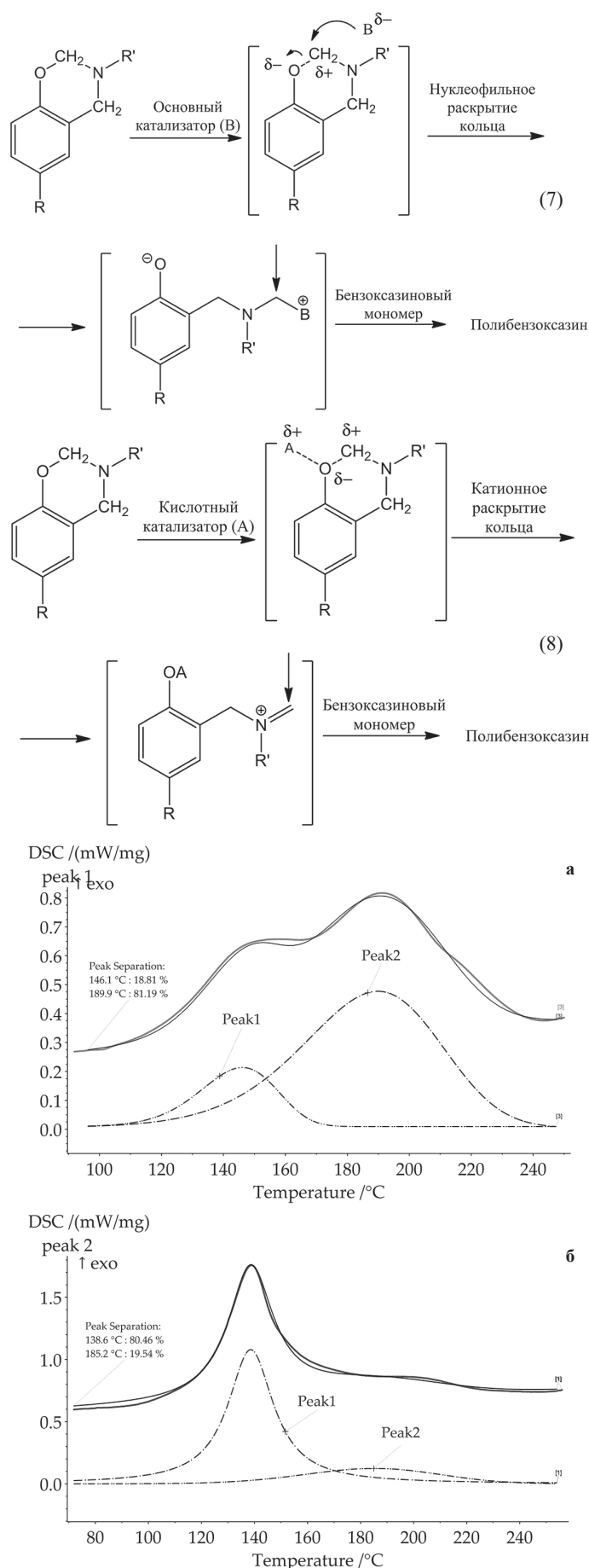


Рис. 9. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения композиций ВА-mt с содержанием 5 (а) и 15 (б) % ГХФ.

Примечательно, что количество катализатора ГХФ сильно влияет на характер отверждения (рис. 9); при 5%-ном его количестве полимеризация идет по смешанному механизму (схемы (7) и (8)), а при большем количестве (15%) катализатора процесс практически полностью вырождается в схему (8).

В сравнении с бензоксазин-фосфазенами рассмотренными выше, катализаторы-антипирены ГХФ, PN-mt4 и PN-mt6 выглядят привлекательно благодаря простоте синтеза. PN-mt4 и PN-mt6 к тому же характеризуются возможностью сополимеризации с эпоксидами, которые часто входят в состав бензоксазиновых связующих. Добавление модификаторов в целом вызвало заметное понижение температуры стеклования (кроме ГХФ в количестве 15%) и незначительное снижение термостабильности отвержденной смолы. Использование 10–15% фосфазеновых катализаторов понижает горючесть полибензоксазинов до категории воспламеняемости V-0.

Литература

- Lochab B. et al. Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers. 2021. P. 99. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.
- Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // Polymer. 1995. Vol. 36, №16. P. 3151–3158. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)97878-J](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)97878-J).
- Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Elsevier, 2017. 1128 p.
- Men W., Lu Z. Synthesis and characterization of 4,4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 106, №4. P. 2769–2774. <https://doi.org/10.1002/app.26820>.
- Kiskan B., Ghosh N.N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // Polymer International. 2011. Vol. 60, №2. P. 167–177. <https://doi.org/10.1002/pi.2961>.
- Sirotn I.S. et al. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines // Polymers. 2020. Vol. 12, №6. P. 1225. <https://doi.org/10.3390/polym12061225>.
- Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1994. Vol. 32, №6. P. 1121–1129. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320614>.
- Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of thermoset plastics, third edition. San Dieco, CA: William Andrew, 2014.
- Puchot L. et al. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets // Green Chem. 2016. Vol. 18, №11. P. 3346–3353. <https://doi.org/10.1039/C5GC03102H>.
- Liu Y. et al. The polymerization behavior and thermal properties of benzoxazine based on o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl methane // Reactive and Functional Polymers. 2014. Vol. 75. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.12.001>.
- Chang S.L., Lin C.H. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and their advantages over diamines as epoxy hardeners // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2010. Vol. 48, №11. P. 2430–2437. <https://doi.org/10.1002/pola.24013>.
- Burke W.J., Weatherbee C. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of Polyhydroxybenzenes with N-Methylolamines 1 // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72, №10. P. 4691–4694. <https://doi.org/10.1021/ja01166a094>.
- Ran Q. et al. Chemorheology and Curing Kinetics of a New RTM Benzoxazine Resin // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2009. Vol. 46, №7. P. 674–681. <https://doi.org/10.1080/10601320902939598>.
- Dai J. et al. Synthesis of Biobased Benzoxazines Suitable for Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding Process via Introduction of Soft Silicon Segment // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57, №8. P. 3091–3102. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04716>.
- Ma H.-X. et al. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134, №6. <https://doi.org/10.1002/app.44453>.

16. Rimdusit S., Jubsilp C., Tiptipakorn S. Alloys and Composites of Polybenzoxazines: Properties and Applications. Springer Science & Business Media, 2013. 164 p.
17. Bornosuz N.V. et al. Synthesis and Application of Arylamino-phosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines // *Polymers*. 2021. Vol. 13, №2. P. 263. <https://doi.org/10.3390/polym13020263>.
18. Ko Y.J. et al. Structural Study of Bisphenol-A Benzoxazine by Tandem Mass Analysis // *AMR*. 2012. Vol. 560–561. P. 62–65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.62>.
19. Petrakova V.V. et al. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization // *Polymers*. 2021. Vol. 13, №9. P. 1421. <https://doi.org/10.3390/polym13091421>.
20. Sarychev I.A. et al. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods // *J Appl Polym Sci*. 2021. Vol. 138, №10. P. 49974. <https://doi.org/10.1002/app.49974>.
21. Lin C.H. et al. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer*. 2008. Vol. 49, №5. P. 1220–1229. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.042>.
22. Lin C.H. et al. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polym. Chem*. 2012. Vol. 3, №4. P. 935. <https://doi.org/10.1039/C2PY00449F>.
23. Lin C.H. et al. Miscibility, Microstructure, and Thermal and Dielectric Properties of Reactive Blends of Dicyanate Ester and Diamine-Based Benzoxazine // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, №18. P. 7461–7466. <https://doi.org/10.1021/ma3009433>.
24. Leroux F. Atropisomerism, Biphenyls, and Fluorine: A Comparison of Rotational Barriers and Twist Angles // *ChemBioChem*. 2004. Vol. 5, №5. P. 644–649. <https://doi.org/10.1002/cbic.200300906>.

Исследование влияния модификации на реокинетику отверждения эпоксиаминной композиции методами реометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии

Study of the effect of modification on the rheokinetics of epoxyamine composition curing using rheometry and differential scanning calorimetry

А.И. ВЯЛОВ¹, А.А. ЩЕРБИНА², И.Ю. ГОРБУНОВА²,

Ю.В. ОЛИХОВА², О.И. ЛОБАН¹, В.А. ДЬЯКОНОВ¹

A.I. VYALOV¹, A.A. SHCHERBINA², I.YU. GORBUNOVA²,

YU.V. OLIKOVA², O.I. LOBAN¹, V.A. DYAKONOV¹

¹ Акционерное общество «Композит», Россия, Московская область, г. Королев

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

¹ Composite JSC, Korolyov, Moscow Region, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

okgk@kompozit-mv.ru

С целью получения конструкционных клеев рассмотрен новый способ модификации эпоксиаминной матрицы аддуктом марки ЛПП, синтезированным из олигоэфирэпоксида (Лапроксида) в присутствии избытка пиперазина. Исследована кинетика отверждения композиций методами реометрии и ДСК. На основании данных ДСК предложены уравнения, моделирующие отверждение на разных стадиях процесса. Установлены времена гелеобразования композиций.

Ключевые слова: эпоксидная композиция, аддукт, отверждение, ДСК, кинетика, реометрия

To obtain structural adhesives, a new method for modifying an epoxyamine matrix with an LPP brand adduct synthesized from oligoetherepoxide (Laproxide) in the presence of an excess of piperazine is considered. Curing kinetics of compositions has been studied by rheometry and DSC. Based on DSC data, equations that simulate curing at different stages of the process were proposed. The gelation times of the compositions have been established.

Keywords: epoxy composition, adduct, curing, DSC, kinetics, rheometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-13-15

В настоящее время трудно переоценить значение конструкционных клеевых материалов в производстве современных космических аппаратов (КА), так как их применение, например, для сборки конструкций и узлов обеспечивает существенное снижение массогабаритных характеристик изделий [1]. Однако постоянно растущие требования к тактико-техническим характеристикам перспективных КА приводят к необходимости создания новых клеящих материалов с более высоким уровнем физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств. В связи с этим осуществляется постоянный поиск новых модификаторов, обеспечивающих эффективное улучшение свойств. Практический интерес для данной области представляют реакционноспособные олигомеры, которые встраиваются в полимерную цепь и не образуют дополнительных побочных продуктов, и с их помощью могут быть получены клеевые материалы с приемлемой вязкостью и минимальными показателями газовыделения [2].

Полученный опыт использования в качестве модификаторов активных разбавителей, а именно олигоэфирэпоксидов с разной функциональностью и молекулярной массой, показал возможности целенаправленного регулирования реологических и физико-механических свойств. В результате подобной модификации получены клеевые составы с требуемым комплексом свойств [3–4]. Однако при введении в эпоксидные композиции олигоэфирэпоксидов наблюдается снижение модуля упругости отвержденных материалов и температуры стеклования.

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку эпоксидной композиции холодного отверждения с повышенной теплостойкостью, улучшенными физико-механическими свойствами, в том числе эластичностью. Были рассмотрены альтернативные подходы к модификации эпоксиаминных матриц с использованием олигомерных полиэфиров с концевыми вторичными

аминогруппами. Изучена кинетика отверждения композиций с применением данных модификаторов реокинетическим и калориметрическим методами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (динамическая вязкость – 21 Па·с), отвердитель – полиаминоамидная смола марки ПО-300 (аминное число – 295 мг КОН/г) при массовом соотношении компонентов (100:67). Использование данного отвердителя позволяет получать композиции, отверждающиеся без нагревания.

В качестве модификатора использовали олигоэфир с концевыми вторичными аминогруппами, который был синтезирован по реакции дифункционального Лапроксида 702 с избытком пиперазина. Реакция олигоэфирэпоксида с пиперазином проводилась в среде метанола с использованием двухкратного мольного избытка пиперазина для уменьшения вклада реакций олигомеризации. Для обеспечения полноты конверсии эпоксидных групп производилась выдержка реакционной смеси при комнатной температуре в течение 3 суток с последующим кипячением смеси с обратным холодильником в течение 8–10 ч. Летучие компоненты (растворитель и непрореагировавший избыток пиперазина) удалялись отгонкой в вакууме. Структурная формула аддукта приведена на рис. 1.

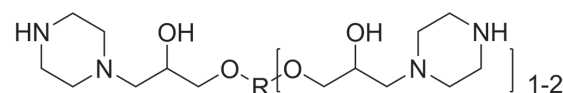


Рис. 1. Структурная формула аддукта ЛПП.

ЛПП представляет собой жидкость с динамической вязкостью 12,8 Па·с и аминным числом – 97 мг КОН/г. Содержание синтезированного модификатора в композиции составляло 67 масс.ч.

Кинетику отверждения изучали с помощью калориметра Discovery DSC 25 (TA Instruments) с приставкой воздушного холодильника RCS 90. Измерение теплового потока проводили при изотерме, предварительно нагревая систему до нужной температуры со скоростью 20°C/мин. Средняя навеска образца составляла 16 мг, материал тигля – алюминий. Интегрирование полученных кривых проводили с помощью программного обеспечения TA Instruments.

Для исследования вязкоупругих свойств материалов использовали реометр модели Discovery Hybrid Rheometers (DHR). Все испытания проводили при постоянной температуре. При анализе сдвиговой вязкости использовали постоянную скорость 1 об/мин. При анализе модуля упругости и модуля потерь на реометре частота составляла 0,156 Гц, уровень напряжения – 0,1%.

Обсуждение результатов

Изучение процесса формирования сетчатой структуры чрезвычайно важно при разработке эпоксидных композиций клеевого назначения, поскольку особенности отверждения обуславливают возможность переработки и применения этих материалов. В данной работе процесс отверждения исследовали с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и реометрии в ротационном и осцилляционном режимах.

Методом ДСК измеряли тепловые эффекты, сопровождающие процесс отверждения исходной композиции (ЭД-20 + ПО-300) и системы, модифицированной аддуктом ЛПП. По данным ДСК, полученным в изотермическом режиме при температурах 40, 50 и 60°C, были определены степени превращения (β) исследуемых композиций. Зависимости β от времени t композиции с ЛПП приведены на рис. 2.

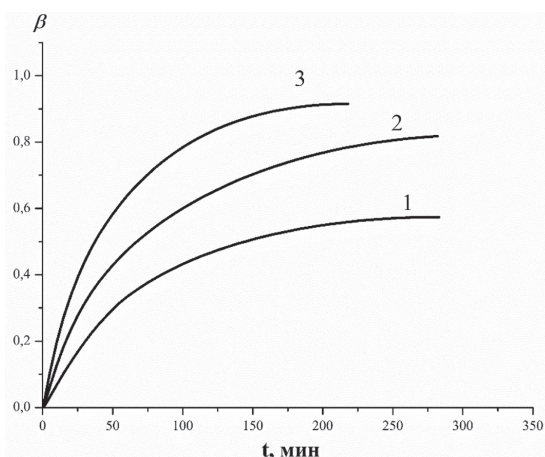


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени отверждения эпоксидной композиции, содержащей аддукт, при 40°C (1), 50°C (2), 60°C (3).

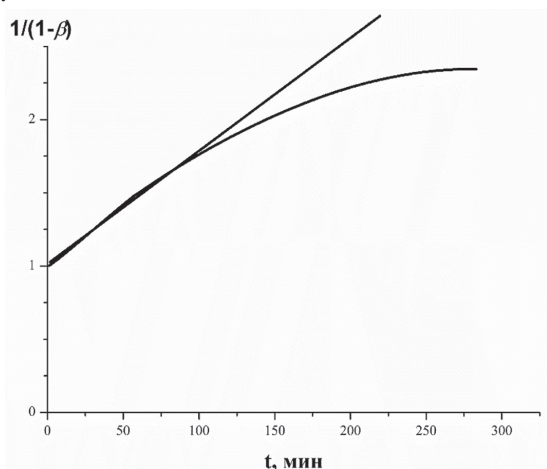


Рис. 3. Графическое представление процесса отверждения при температуре 40°C в координатах уравнения второго порядка для композиции с аддуктом при температуре 40°C.

Очевидно, что с увеличением температуры отверждения процесс ускоряется, а наибольшие значения степени превращения составляют для композиции, содержащей ЛПП, – 0,60, 0,87 и 0,92; для немодифицированной композиции – 0,62, 0,89, 0,93 при 40, 50 и 60°C соответственно. Следовательно, процесс отверждения в исследуемых композициях в данных условиях завершен не полностью.

Для математического описания полученных временных зависимостей степени превращения исследуемых композиций использовали уравнение второго порядка [5]:

$$d\beta/dt = k(1 - \beta)^2, \quad (1)$$

Как видно из рис. 3, уравнение второго порядка адекватно описывает изменение степени превращения только на начальном участке, а дальше скорость процесса отверждения замедляется по сравнению с расчетными данными.

В литературе [6] для описания процесса отверждения аналогичных систем при глубоких степенях превращения было предложено использовать уравнение, учитывающее эффект автоторможения:

$$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \quad (2)$$

где $d\beta/dt$ – скорость отверждения; k – константа скорости, зависящая от температуры; ξ – коэффициент автоторможения.

Коэффициент ξ обратно пропорционален максимальной степени превращения при выбранной температуре ($\beta_{\max}$) и позволяет учесть эффект автоторможения на последних стадиях реакции. Коэффициент автоторможения ξ определяли при скорости реакции, равной нулю:

$$\beta_{\max} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0$$

Расчетным путем были получены значения ξ (табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициента автоторможения ξ исследуемых систем при выбранных температурах отверждения.

Композиция	40°C	50°C	60°C
Без аддукта	1,613	1,123	1,075
С аддуктом	1,667	1,149	1,087

Для обеих композиций с увеличением температуры отверждения значения коэффициента автоторможения уменьшаются, что свидетельствует о более полном протекании реакции.

Для определения коэффициента k уравнения 1 и 2 были проинтегрированы и представлены следующим образом:

$$\frac{1}{1 - \beta} = kt$$

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt$$

В результате были получены анаморфозы процесса отверждения исходной композиции и композиции, содержащей ЛПП (рис. 4 и 5).

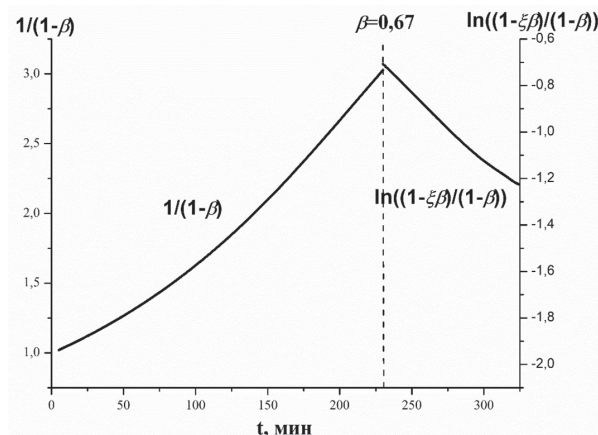


Рис. 4. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением немодифицированной композиции при температуре 40°C.

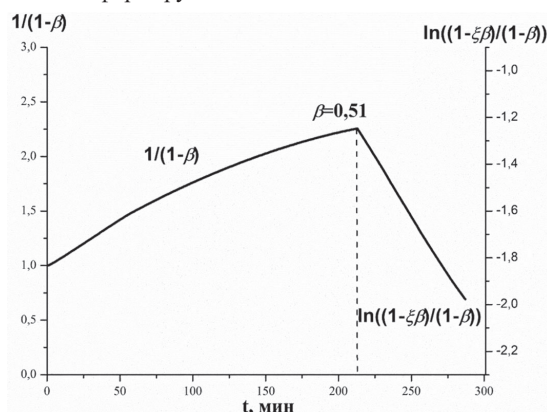
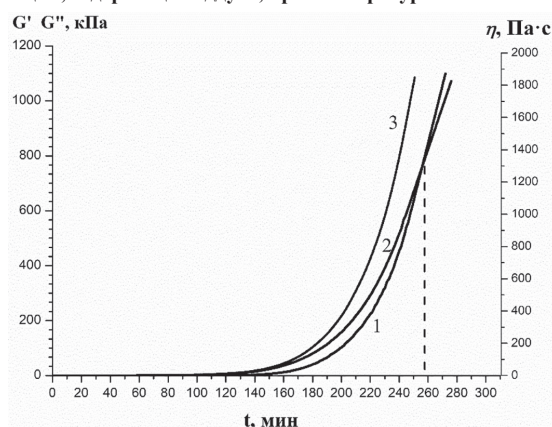
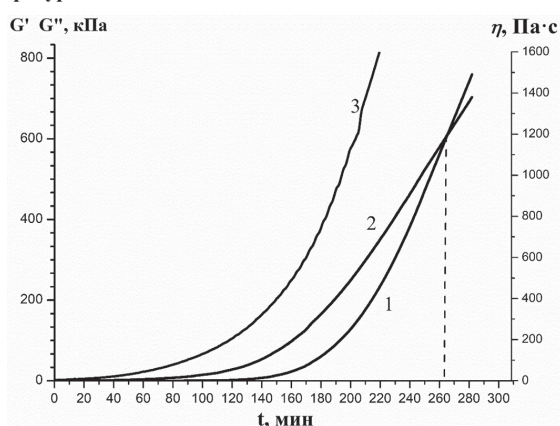
Было установлено, что процесс отверждения удовлетворительно описывается предложенными уравнениями – зависимости спрямляются. Коэффициенты корреляции для зависимостей, приведенных на рис. 2, составляют 0,9820 для первого участка и 0,9771 – для второго; на рис. 3 – 0,9887 и 0,9990 соответственно. При каждой температуре при определенной степени превращения наблюдалось изменение механизма реакции с кинетического на диффузионно-контролируемый [7]. Значения β , при которых происходит изменение механизма и скорости реакции, а также графически определенные константы этих уравнений представлены в табл. 2.

Характерно, что независимо от температуры процесса степень превращения, при которой наблюдалось изменение механизма реакции, меньше для модифицированной композиции по сравнению

Таблица 2. Значения степени превращения β при изменении механизма реакции, констант уравнения второго порядка (k_1) и уравнения с авто-торможением (k_2).

Композиция	40°C			50°C			60°C		
	β	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	β	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	β	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
Без аддукта	0,67	0,0090	0,0051	0,75	0,0131	0,0040	0,88	0,0612	0,0017
С аддуктом	0,51	0,0068	0,0100	0,79	0,0146	0,082	0,9	0,0542	0,0019

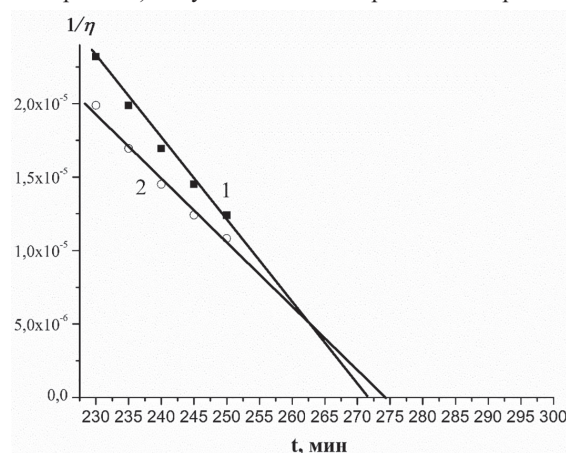
с исходной. При этом скорость реакции на первой стадии процесса больше у исходной композиции, а на второй – у композиции с ЛПП, что, по-видимому, объясняется присутствием в последней синтезированного олигоэфира, способного за счет наличия в его составе фрагментов олигопропиленгликолей увеличивать подвижность сегментов формирующейся сетки.

**Рис. 5.** Анаморфозы процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением композиции, содержащей аддукт, при температуре 40°C.**Рис. 6.** Зависимости модуля накопления G' (1), модуля потерь G'' (2) и динамической вязкости η (3) немодифицированной композиции при температуре 40°C.**Рис. 7.** Зависимости модуля накопления G' (1), модуля потерь G'' (2) и динамической вязкости η (3) композиции, содержащей аддукт, при температуре 40°C.

Целесообразность применения реометров для изучения отверждения обусловлена возможностью получения данных о структурных изменениях и релаксационных процессах, происходящих в процессе сшивки.

Были проведены исследования композиций методом реометрии и получены зависимости динамической вязкости η (в сдвиговом ре-

жиме), а также модуля накопления G' и модуля потерь G'' (в осцилляционном режиме). Результаты анализа приведены на рис. 6 и 7.

**Рис. 8.** Определение времени гелеобразования $t_{\text{гел}}$ при температуре 40°C композиций: 1 – немодифицированная; 2 – с аддуктом.

Время, при котором пересекаются зависимости модулей G' и G'' (точка кроссовера) соответствует времени гелеобразования ($t_{\text{гел}}$) композиции. Значение $t_{\text{гел}}$ может быть также определено, основываясь на том, что это время, при котором вязкость $\eta \rightarrow \infty$ [8]. Определить это время можно графически, как это показано на рис. 8.

Времена гелеобразования обеих композиций, полученные методом ротационной реометрии при температуре 40°C, близки между собой и составляют 272 и 275 мин; по кроссоверу – 256 и 265 мин для немодифицированной композиции и системы с аддуктом ЛПП соответственно. Значения времен гелеобразования для немодифицированной композиции и композиции с аддуктом при температурах 50 и 60°C различаются незначительно.

Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено, что на определенной стадии процесса механизм отверждения изменяется; предложены уравнения, адекватно описывающие зависимости степени превращения, полученные методом ДСК. Установлено, что смена механизма отверждения с кинетического на диффузионно-контролируемый, вероятно, связана с гелеобразованием, что характерно для эпоксидных композиций, отверждающихся при низких температурах.

Литература

- Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги : [учебное пособие при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 22.03.01/22.04.01 "Материаловедение и технологии материалов"] / А.П. Петров, Г.В. Малышева ; под общ. ред. акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова ; Всерос. науч.-исслед. авиац. материалов. – Москва: ВИАМ, 2017. – 471 с.
- Загидуллин А.И., Гарипов Р.М., Ефремова А.А., Дебердеев Р.Я. // Вестник КГТУ. – 2003 – №1 – С. 313–319.
- Гладких С.Н., Дворецкий А.Э., Вялов А.И.// Перспективные материалы. 2011. С. 358–361.
- Gladkikh S.N., Vyalov A.I., Shestakov A.S., Shokhorova D.V.// Polymer Science. Series D. 2014. T. 7. №1. С. 23–27.
- Arinina M.P., Il'in S.O., Malkin A.Y., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y.// Polymer Science. Series A. 2018. T. 60. №5. С. 683–690.
- Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., Shutov V.V., Kireev V.V., Onuchin D.V., Sirotin I.S.// Polymers. 2021. T. 13. №2. С. 1–16.
- Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y.// Polymer Science. Series B. 2018. T. 60. №2. С. 182–187.
- Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Bornosuz N.V., Anpilogova V.S., Piminova K.S., Tuzova S.Y.// Polymer Science. Series D. 2017. T. 10. №1. С. 36–39.

Реологические свойства при растяжении расплавов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики

Tensile rheological properties of melts of dispersion-filled polymer composites based on polyethylene containing glass microbeads

К.З. ФАМ, П.В. СУРИКОВ

Q.D. PHAM, P.V. SURIKOV

ФГБОУ ВО 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
mitht.plastmassy@yandex.ru

В настоящей статье представлены результаты исследования реологических свойств расплавов дисперсно-наполненных полимерных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики, проявляемых при растяжении в термостатирующей ванне. Построены зависимости кратности растяжения от времени нагружения, представлены модели, описывающие процессы растяжения и последующей релаксации, получена оценка величины относительной вязкости композиционных материалов.

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрошарики, полимерные композиционные материалы, реологические свойства при растяжении, релаксация, относительная вязкость, остаточная деформация

The paper presents the results of the study of rheological properties of melts of dispersion-filled polymer materials based on polyethylene containing glass microbeads manifested under tensile stress in a thermostating bath. The dependences of tensile multiplicity on loading time are plotted, models describing the processes of stretching and subsequent relaxation are presented, the value of relative viscosity of composite materials is obtained.

Keywords: polyethylene, glass microbeads, polymer composite materials, rheological properties under uniaxial tension, relaxation, relative viscosity, permanent deformation

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-16-19

Актуальность работы

Во многих процессах переработки полимеров, например, таких, как пневмовакуумформование или экструзия рукавных пленок, реализуется течение растяжения (элонгационное течение) расплава. Для характеристики способности полимерного материала перерабатываться в пленки и волокна в режиме элонгационного течения была разработана методика оценки величины показателя растяжения расплава (ПРР) [1]. За величину ПРР принимали время достижения полимерным образцом заданной длины при растяжении его с фиксированной постоянной нагрузкой в ванне с термостатирующей жидкостью. Данная методика позволяет объективно оценить в указанном аспекте технологические свойства полимерного материала и провести сравнительный анализ различных марок [2]. Однако для более полного описания явлений, связанных с растяжением расплава, требуется применение математических моделей, которые устанавливают связь между напряжением и деформацией при течении. Корректно построенная модель с экспериментально определенными коэффициентами обеспечивает возможность прогнозирования поведения материалов и оптимизацию процессов их переработки. Одной из задач, решаемых в данной работе, является оценка возможности количественного описания процесса одноосного растяжения полимерного материала при фиксированной нагрузке в ванне с термостатирующей жидкостью. В настоящее время количество работ по изучению течения полимеров при растяжении гораздо больше, чем аналогичных исследований по полимерным композиционным материалам (ПКМ) [3]. Решение задач, связанных с исследованием реологического поведения композиций, является актуальной темой, которая позволяет расширить спектр методов управления их технологическими и эксплуатационными свойствами. Одним из способов решения этой проблемы является

создание ПКМ, наполненных стеклянным дисперсным наполнителем с частицами сферической формы. Данная работа продолжает исследование реологических свойств ПКМ, опубликованное в работе [4].

Как известно, реологические свойства ПКМ связаны с параметрами их структуры, а именно с формой и диаметром частиц, плотностью их упаковки, координационным числом частиц (т.е. количеством касаний одной частицы с другими) и размерами граничного слоя. Если использовать подход решеточных моделей, то существует обобщенный параметр, называемый долей полимерной фазы-матрицы (Θ , об.д.), по которой ПКМ классифицируют на пять групп: разбавленные системы ($1,0 \geq \Theta \geq 0,9$), низконаполненные системы ($0,9 \geq \Theta \geq 0,75$), средненаполненные системы ($0,75 \geq \Theta \geq 0,2$), высоконаполненные системы ($0,2 \geq \Theta \geq 0$) и сверхнаполненные системы ($\Theta < 0$) [5]. Θ является одним из важнейших обобщенных параметров структуры систем, его рассчитывают через объемную долю наполнителя (φ) и объемную долю (φ_m), которая соответствует его плотной упаковке. В данной работе рассмотрено реологическое поведение ПКМ, относящихся к первым трем группам.

Объекты исследования

В качестве полимерной матрицы была выбрана литейная марка полиэтилена высокой плотности BorPure MB6561, выпускаемая компанией Borealis AG, Австрия. Этот материал имеет плотность в твердом состоянии 0,955 кг/м³. Показатель текучести расплава, измеренный при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, составил 1,5 г/10 мин.

В качестве наполнителя использованы стеклянные микрошарики марки ШСО-30, выпускаемые ЗАО «Русстек», Россия, по ТУ 5951-015-00204949-97. ШСО-30 представляют собой твердые

частицы сферической формы со средним диаметром 30 мкм, истинной плотностью (ГОСТ 18995.1-73) 2400 кг/м³ и насыпной плотностью (ГОСТ 11035.1-93) 1370 кг/м³. Максимальная объемная доля наполнителя, определяемая при его уплотнении, составила 0,63 об.д.

Приготовление композиций

Композиции на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными наполнителями получали на плаграфе BRABENDER с рабочей камерой объемом 52 см³ при температуре 210°C. Полиэтиленовые гранулы загружали в нагретую камеру. После их полного расплавления в камеру постепенно добавляли микрошарики. Компоненты перемешивали вращающиеся фигурные роторы. Внутри камеры формировали ПКМ с высокой гомогенностью за счет большой реализуемой величины сдвига. После 10 минут смешения композиции извлекали из камеры и разрезали на гранулы с частицами размером не более 3 мм. Из полученных материалов были приготовлены образцы для испытаний, имеющие вид цилиндрических прутков со средним диаметром 2,4 мм и длиной 70 мм.

Готовые композиции имели следующие составы: $\phi = 0,05$ об.д. (разбавленная система); $\phi = 0,1$ об.д. (низконаполненная система); $\phi = 0,2, 0,3$ и $0,4$ об.д., (средненаполненные системы) и $\phi = 0,5$ об.д. (что соответствует области перехода между средненаполненной и высоконаполненной системами).

Оборудование и методы исследования

Одним из методов исследования реологических свойств полимерных материалов является испытание на растяжение и релаксацию в термостатирующей ванне, заполненной термостойкой жидкостью. Преимущество такого метода заключается в его простоте и доступности. При проведении испытаний нагретая кремнийорганическая жидкость обеспечивает стабильность и равномерность температуры образцов. Однако есть и недостатки – отсутствие режимов постоянного продольного напряжения и постоянной скорости растяжения. На рис. 1 показана схема установки для проведения экспериментов. Образец (1), цилиндрической формы, закреплен двумя стальными колпачками на концах. При проведении испытаний держатели (2) и (3) обеспечивали затопленное в термостатирующей жидкости состояние образца. Температуру термостатирующей жидкости контролировали система управляющего блока (5), термопары (7), мешалки (6) и электронагреватель (8). Все эксперименты были проведены в режиме постоянной силы растяжения с нагрузкой (4), изменение длины образца по времени фиксировали с помощью линейки. После достижения определенной величины растяжения образец разрезали и измеряли зависимость длины образца от времени до практически полного завершения процесса релаксации при свободном сокращении.

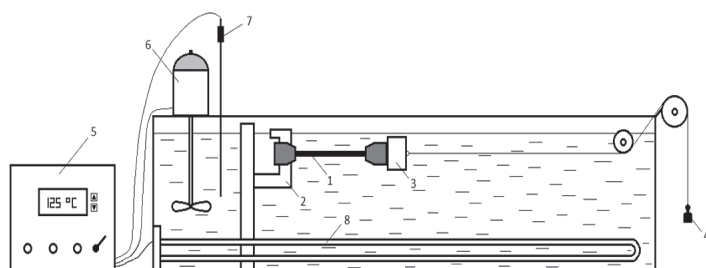


Рис. 1. Схема установки для исследования процесса растяжения и релаксации.

Результаты и их обсуждения

Реологическое поведение ПЭ марки BorPure MB6561 и стеклонаполненных ПКМ на его основе исследовали при температуре 125°C. Процесс растяжения полимерных расплавов может быть описан временной зависимостью деформации Генки, определяемой как:

$$\varepsilon(t) = \ln(l/l_0) \quad (1)$$

где l_0 и l – первоначальная длина и длина образца в момент времени t соответственно.

На рис. 2 приведены кривые зависимости деформации Генки от времени (кривые ползучести и релаксации) полиэтилена и композиции на его основе, наполненной стеклянными микрошариками с содержанием $\phi = 0,2$ об.д.

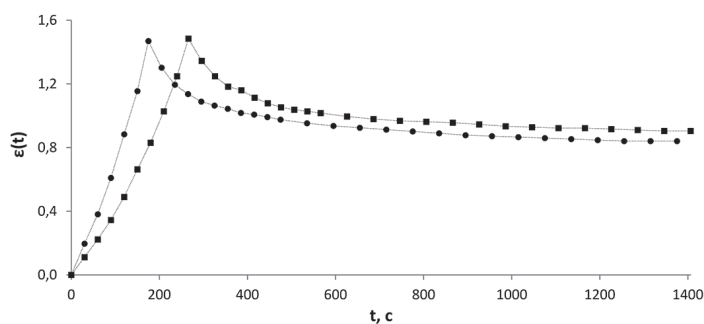


Рис. 2. Кривые растяжения и релаксации ПЭ и его композиции, содержащей стеклянные микрошарики. ● – $\phi = 0$ об.д., ■ – $\phi = 0,2$ об.д.

Как видно из рис. 2, при растяжении длина образцов с течением времени увеличивается, причем для наполненного микрошариками ПЭШО-30 полиэтилена достижение ее максимально возможного в условиях эксперимента значения требует более длительного времени, что связано с влиянием стеклянных частиц на вязкость ПКМ. Кроме того, обе кривые ползучести изгибаются в сторону более высоких деформаций, что показывает увеличение скорости деформирования от времени нагружения. Если образцы не разгружать, а продолжать растягивать, то через некоторое время у них образуется «шейка», и они быстро разрушаются.

Экспериментальные данные показывают, что при одноосном растяжении образцов с фиксированным усилием растяжения такие параметры, как напряжение и скорость деформации, не являются постоянными величинами, а нелинейно возрастают с увеличением времени растяжения. Это не позволяет напрямую оценить величины продольной вязкости исследованных композиций. Описание подобных нелинейных зависимостей, характерных для вязкоупругих жидкостей, каковыми являются полимерные жидкости, требует привлечения достаточно сложных реологических моделей. Одним из приемлемых вариантов является подход, разработанный М. Вагнером [6], который позволяет учесть наличие упругого потенциала, реализуемого при деформации. В случае одноосного растяжения расплавов полимерных материалов при постоянной величине приложенной силы зависимость напряжения от скорости растяжения может быть аппроксимирована степенной зависимостью [7]:

$$\sigma(t) = \mu \left[\frac{d\varepsilon(t)}{dt} \right]^\beta \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ – напряжение растяжения; μ – коэффициент, характеризующий текучесть материала; β – степенной показатель.

Для процесса растяжения образцов при постоянной приложенной силе F_0 напряжение растяжения связано прямо пропорциональной зависимостью с относительным удлинением:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \frac{l}{l_0} = \sigma_0 e^{\varepsilon(t)} \quad (3)$$

где σ_0 – начальное напряжение растяжения, равное F_0/S_0 , S_0 – площадь поперечного сечения образцов до растяжения.

Деформация при постоянной нагрузке растяжения в рамках модели Вагнера связана со временем растяжения образца зависимостью [8]:

$$\varepsilon(t) = -\beta \ln \left[1 - \frac{t}{t_\infty} \right] \quad (4)$$

где t_∞ – время достижения бесконечного удлинения или нулевого поперечного сечения.

Параметр t_∞ связан непосредственно с величиной коэффициента текучести, входящего в степенную зависимость:

$$t_\infty = \beta \left(\frac{\mu}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (5)$$

Представленные соотношения позволяют по экспериментальным данным оценить параметры, входящие в степенную модель.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные, полученные для полиэтилена и его композиций, и приведены кривые, построенные в соответствии со степенной моделью. Параметры степенной зависимости оценивали методом нелинейной регрессии.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что полученные экспериментальные значения зависимости деформации Генки от времени растяжения хорошо согласуются с расчетными величинами.

Коэффициент текучести μ зависит от содержания стеклянных наполнителей и при увеличении ϕ от 0 до 0,5 об.д. снижается почти в 10 раз ($\lg \mu$ изменяется от 7,30 до 6,29). Степенной показатель β с увеличением содержания наполнителя также практически линейно снижается. Для полиэтилена он равен 1,89; в случае ПКМ с $\phi = 0,3$ об.д. β снижается до 1,35; а для ПКМ с $\phi = 0,5$ об.д. он равен 1,10. Поскольку показатель степени в законе течения превышает 1, то для течения при растяжении композиций в условиях, при которых проводили эксперимент, характерно возрастание величины эффективной продольной вязкости по мере развития процесса растяжения [9].

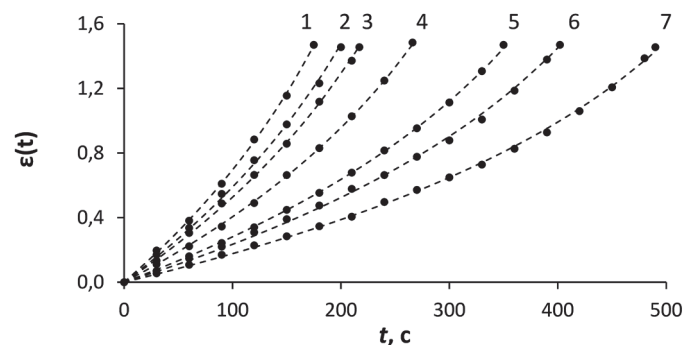


Рис. 3. Временные зависимости деформации и кривые степенной модели (пунктирные линии) для ПЭ и его композиций, содержащих стеклянные микрошарики. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

На рис. 4 представлены зависимости «напряжение растяжения – скорость деформации» исследуемых материалов.

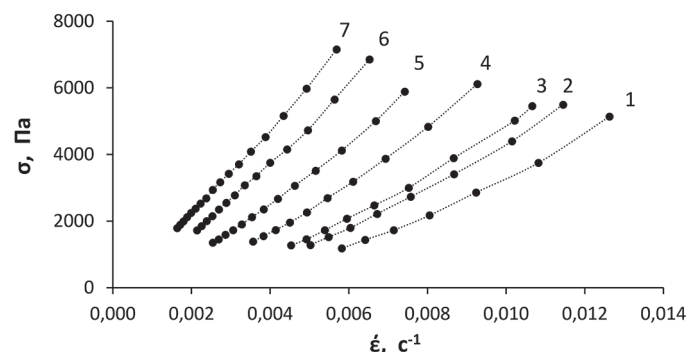


Рис. 4. Зависимость напряжения растяжения от скорости деформации ПЭ и его композиций. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Из указанных графиков видно, что растяжение образцов ПКМ с различным содержанием микрошариков при постоянном приложенном усилии проходило в различных диапазонах скоростей деформации и соответствует различным диапазонам длительности проведения эксперимента. Например, для полиэтилена $\dot{\epsilon} = 0,006 \div 0,013 \text{ с}^{-1}$ (~ 3 мин.), а для композиции с $\phi = 0,5$ об.д. $\dot{\epsilon} = 0,002 \div 0,006 \text{ с}^{-1}$ (~ 8 мин.). Таким образом, степенной показатель модели, описывающей кривые растяжения, в отличие от степенной модели, описывающей сдвиговое течение исследованных расплавов композиций [4], сильно зависит от диапазона скоростей деформирования и времени проведения эксперимента.

Результаты эксперимента по растяжению расплавов показывают, что у ПЭ и его композиций проявляется т.н. «деформационное упрочнение». При деформационном упрочнении наблюдается интенсивное нарастание продольной вязкости при растяжении с увеличением длительности (или скорости) деформирования [3, 10]. При переработке полимеров методами, при которых реализуется растяжение материала, деформационное упрочнение позволяет повысить устойчивость процесса. Увеличение вязкости с ростом деформации приводит к более высокому сопротивлению растягивающему потоку и снижению величины неравномерности распределения деформации. В итоге формируются изделия (волокна, пленки) с равномерной толщиной и более точным соответствием заданному размеру.

Несмотря на то, что наблюдаемый процесс растяжения расплавов не выходит на стационарный режим и определяется, в основном, вязкоупругими свойствами, можно, формально рассматривая

их в качестве вязких жидкостей, дать оценку величин эффективной вязкости.

На рис. 5 приведены зависимости продольной вязкости исследованных композиций от напряжения растяжения.

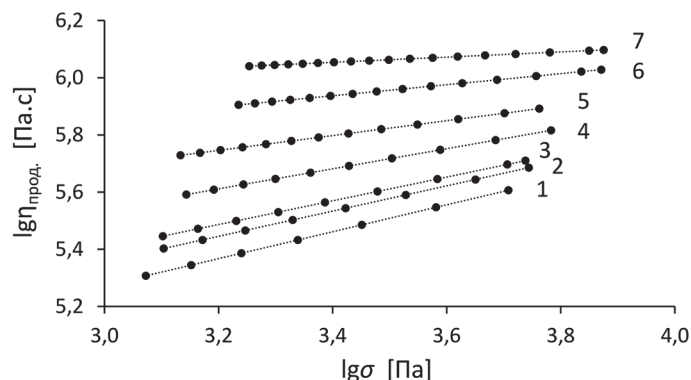


Рис. 5. Зависимость продольной вязкости от напряжения растяжения для композиций ПЭ и стеклянных микрошариков. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Как видно из рис. 5, для ПКМ с различными концентрациями стеклянных частиц продольная вязкость увеличивается с повышением напряжения растяжения. При этом зависимости $\lg \eta_{\text{прод.}}$ от $\lg \sigma$ при различных степенях наполнения являются прямолинейными, что дает возможность выделить влияние объемной доли наполнителя при заданном постоянном напряжении растяжения.

На рис. 6 приведены графики зависимости натурального логарифма относительной продольной вязкости композиций от объемной доли стеклянных наполнителей при различных напряжениях растяжения. Указанные графики зависимостей $\ln \eta_{\text{прод.}}$ от содержания наполнителя подтверждают возможность адекватного описания их экспоненциальной моделью Аррениуса [11]:

$$\eta_{\text{отн}} = e^{K \cdot \phi} \quad (6)$$

где K является угловым коэффициентом для прямых, аппроксимирующих зависимость $\ln \eta_{\text{отн}} - \phi$.

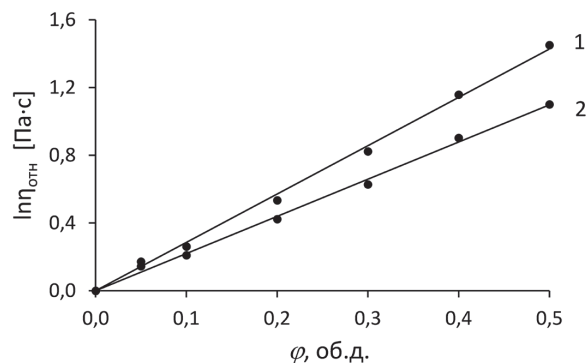


Рис. 6. Зависимость относительной продольной вязкости ПКМ от содержания наполнителя при $\sigma = 2 \text{ кПа}$ (1) и 5 кПа (2).

Как видно из рис. 6, для случая течения при растяжении угловой коэффициент K модели Аррениуса при возрастании напряжения растяжения снижается. В интервале $\sigma = 2 \div 5 \text{ кПа}$ зависимость $K - \lg \sigma$ хорошо описывается прямой $K = a \lg \sigma + b$ с коэффициентами $a = -1,648$ и $b = 8,295$.

Таким образом, зависимость относительной продольной вязкости ПКМ на основе ПЭ с наполнителем ШСО-30 при постоянных напряжениях растяжения, так же, как для сдвигового течения, адекватно описывается экспоненциальной моделью с коэффициентом, являющимся функцией напряжения – $f(\sigma)$.

Представленные на рис. 2 зависимости имеют участки, полученные в процессе свободного сокращения образцов. На первом этапе сокращения протекает с высокой скоростью и длина образцов быстро уменьшается. Далее процесс сокращения замедляется и через ~ 20 мин. практически полностью завершается. Конечная длина образцов определяет величину остаточной деформации.

На рис. 7 представлены результаты эксперимента по релаксации растянутых образцов при разных содержаниях стеклянных микрошариков.

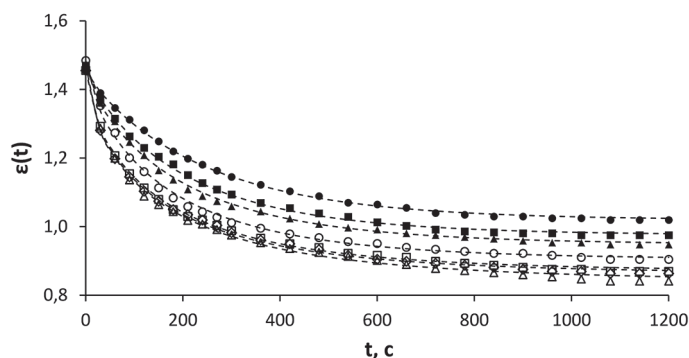


Рис. 7. Данные процесса релаксации композиций ПЭ, содержащих стеклянные микрошарики и расчетные кривые модели Кольрауша (пунктирные линии). Δ – $\phi = 0$ об.д.; $\diamond$ – $\phi = 0,05$ об.д.; $\square$ – $\phi = 0,1$ об.д.; $\circ$ – $\phi = 0,2$ об.д.; $\blacktriangle$ – $\phi = 0,3$ об.д.; $\blacksquare$ – $\phi = 0,4$ об.д.; $\bullet$ – $\phi = 0,5$ об.д.

Анализ набора экспериментальных данных, полученных при исследовании процесса свободного сокращения образцов материалов после растяжения, позволил сделать заключение, что для описания релаксации деформации целесообразно использовать модель Кольрауша [12] в виде:

$$\frac{\lambda(t) - \lambda_{\infty}}{\lambda_{\max} - \lambda_{\infty}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}} \quad (7)$$

где $\lambda = l/l_0$; $\lambda_{\max}$ – максимальная деформация; λ_{∞} – остаточная деформация; t – время от момента начала сокращения; τ – время релаксации; α – степенной показатель.

Учитывая, что $\epsilon = \ln \lambda$, из уравнения (5) получаем:

$$\epsilon(t) = \ln \left[\lambda_k e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}} + \lambda_{\infty} \right] \quad (8)$$

где $\lambda_k = \lambda_{\max} - \lambda_{\infty}$.

На рис. 7 в виде линий представлены расчетные зависимости, построенные по модели Кольрауша. Как видно из рисунка, экспериментальные данные по релаксации деформации ПКМ на основе полиэтилена с наполнителем ШСО-30 хорошо описываются моделью Кольрауша в течение всего процесса свободного сокращения. При повышении ϕ от 0 до 0,5 об.д. значения τ увеличиваются почти в 2 раза (от 109 до 204 с), а α возрастает от 0,60 до 0,88. Это связано с тем, что введение в полиэтилен частиц ШСО-30 приводит к росту вязкости материала и повышению времени достижения максимальной длины экспериментальных образцов. Увеличение продолжительности процесса релаксации при растяжении приводит к возрастанию необратимой остаточной деформации. Как видно из данных, представленных на рис. 8, образцы высоконаполненных композиций после разгрузки имеют большую остаточную деформацию.

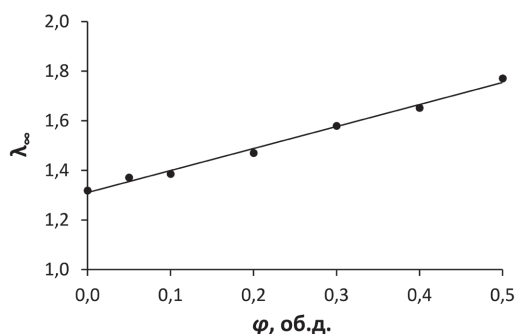


Рис. 8. Зависимость остаточной деформации от содержания наполнителя.

С увеличением ϕ от 0 до 0,5 об.д. величина λ_{∞} возрастает от 1,32 до 1,77 и в исследованном интервале содержания наполнителя может быть представлена в виде линейной зависимости.

Выводы

На основе методики исследования реологических свойств полимерных материалов при растяжении с постоянным усилием в ванне с термостатирующей жидкостью проведено исследование реологического поведения полиэтилена высокой плотности и его композиций со стеклянными наполнителями.

Показано, что процесс одноосного растяжения (ползучести) полиэтилена и его композиций может быть адекватно описан в рамках модели Вагнера с применением степенной аппроксимации зависимости «напряжение растяжения – скорость растяжения».

По результатам исследования реологического поведения ПКМ на основе полиэтилена и стеклянных микрошариков установлено, что зависимость эффективного значения относительной продольной вязкости от содержания наполнителя адекватно описывается экспоненциальной моделью Аррениуса. Продemonстрирована возможность учета влияния напряжения растяжения в обобщающей зависимости эффективной продольной вязкости ПКМ от содержания наполнителя.

Показано, что процесс свободного сокращения образцов (релаксации деформации) после растяжения адекватно описывает модель Кольрауша.

Литература

1. Fridman M.L., Sevruck V.D. Extension of molten polymers. // *Advances in Polymer Science*, 1990. v. 93, P. 1–40.
2. Сабсай О.Ю., Чалай Н.М. Технологические свойства термопластов (обзор) // *Пластические массы*. – 1992, №1. – С. 5–13.
3. Münstedt H. Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials // *International Polymer Processing*, 2018, Vol.3, N5, p. 594–618.
4. Фам К.З., Суриков П.В. Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики // *Пластические массы*. – 2021, № 7–8. – С. 35–38.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // *Пластические массы*. – 2015. – №9–10. – С. 29–36.
6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Пер. с англ. – СПб.: Профессия. – 2007. – 560 с.
7. Wagner M.H. Elongational behaviour of polymer melts in constant elongation-rate, constant tensile stress, and constant tensile force experiments // *Rheologica Acta*, – 1979. – Vol. 18, N6. – P. 681–692.
8. Raible T., Stephenson S.E., Meissner J., Wagner M.H. Constant force elongation flow of low-density polyethylene melt – experiment and theory // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 1982. – Vol. 11, N3–4. – P. 239–256.
9. Wagner M.H., Rolon-Garrido V.H. Constant force elongation flow of polymer melts: Experiment and modelling / *Journal of Rheology*. – 2012. – Vol. 56, N5. – P. 1279–1297.
10. Реология термопластичных полимеров / Intertech Corp. // *Пластические массы*. – 2020, №1–2. – С. 57–63.
11. Дж. Хаппель. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 537 с.
12. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия. – 1973. – 448 с.

Синтез полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы

Synthesis of polymer suspensions in the presence of organosilicon surfactants of various nature

И.А. ГРИЦКОВА¹, С.А. ГУСЕВ², В.И. ГОМЗЯК¹, И.В. СКОПИНЦЕВ³, Е.В. АНОХИН¹,
М. ХАДДАЖ¹, М.С. ЦАРЬКОВА⁴, С.М. ЛЕВАЧЕВ⁵

I.A. GRITSKOVA¹, S.A. GUSEV², V.I. GOMZYAK¹, I.V. SKOPINTSEV³, E.V. ANOKHIN¹,
M. KHADDAZH¹, M.S. TSARKOVA⁴, S.M. LEVACHEV⁵

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины федерального медико-биологического агентства, Москва, Россия

³ ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, Москва, Россия

⁴ Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина, Москва, Россия

⁵ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

³ Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, Russia

⁴ Moscow State Academy of veterinary medicine and biotechnology named after K. I. Scriabin, Moscow, Russia

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

vgomzyak@gmail.com

В работе исследованы коллоидно-химические свойства кремнийорганических поверхностно-активных веществ с различной растворимостью в воде. Изучено их поведение в модельных системах – ленгмюровских пленках на границе раздела вода–воздух. Полученные результаты показали, что высокая устойчивость полимерных суспензий наблюдается только в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, полимерные суспензии, кремнийорганические ПАВ, поверхностно-активные вещества

The colloid-chemical properties of organosilicon surfactants with different solubility in water were studied. The behavior of organosilicon surfactants of various structures in model systems - Langmuir films at the water-air interface has been studied. The results obtained showed that high stability of polymer suspensions is observed only in the presence of insoluble in water organosilicon surfactants.

Keywords: heterophase polymerization, polymer suspensions, organosilicon surfactants, surfactants

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-20-24

Проблема синтеза полимерных суспензий с частицами разного диаметра и узким распределением по размерам весьма актуальна, поскольку область их применения чрезвычайно широка [1–6].

Представлялось важным оценить влияние растворимости в воде кремнийорганических ПАВ на свойства полимерных суспензий для того, чтобы выяснить, возможно ли в их присутствии получить полимерные суспензии с узким распределением по диаметрам в широком интервале значений.

В качестве кремнийорганических поверхностно-активных веществ использовались полиоксисилкенорганосилоксановые блок-сополимеры (ПОС), блочные полиэтиленоксидсилоксануретановые (ПЭСУ) сополимеры, полиметилсилоксановая жидкость (ПМС-300), α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны (ГПДС), циклический олигофенилсилсесквиоксан (ОФС) и алкиламмониевая соль силоксангексилсульфоэфира (СГЭСЭ) и α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДС).

Исследования были начаты с изучения их растворимости в воде и в стироле. В таблице 1 приведены данные по отношению растворимости ПАВ в водной (K_B) и органической (K_M) фазах эмульсии. Следует отметить, что все кремнийорганические ПАВ, за исключением ПЭСУ-1 и СГЭСЭ, растворимы в стироле и мало растворимы в воде, что отличает их от обычно используемых водорастворимых ПАВ.

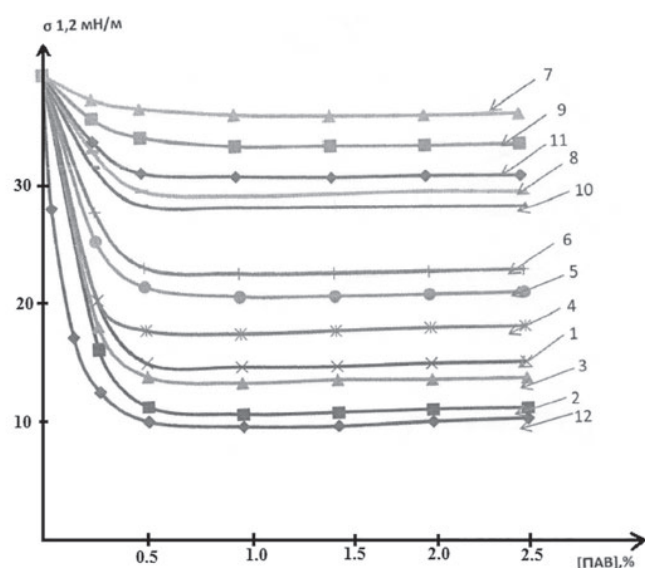


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе стирольный раствор ПАВ/вода: 1 – ПОС-1; 2 – ПОС-2; 3 – ПЭСУ-1; 4 – ПЭСУ-2; 5 – ПЭСУ-3; 6 – ПЭСУ-4; 7 – ПМС-300; 8 – ГПДС-1; 9 – ГПДС-2; 10 – ГПДС-3; 11 – ОФС; 12 – СГЭСЭ.

Изотермы межфазного натяжения исследуемых ПАВ представлены на рис. 1. Видно, что некоторые кремнийорганические ПАВ (ПОС-1, ПОС-2, ПЭСУ-1, СГЭСЭ) снижают межфазное натяжение ($\sigma_{1,2}$) до значений, близких к наблюдаемым на границе стирол/водный раствор ионогенных и неиононных эмульгаторов. ОФС, ПМС-300, ГПДС характеризуются более слабыми поверхностно-активными свойствами на исследуемой границе и снижают межфазное натяжение до значений, близких к наблюдаемым на границе стирол/водный раствор типичных стабилизаторов, таких как поливиниловый спирт или желатин (~ 25 мН/м) [1].

По изотермам межфазного натяжения были рассчитаны максимальная адсорбция ПАВ ($\Gamma_{\max}$) и поверхностная активность ПАВ (G). Результаты исследования приведены в таблице 1. Видно, что наибольшие значения максимальной адсорбции, $\Gamma_{\max}$, имеют ПОС-1 и ПОС-2.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ.

№	ПАВ	Отношение растворимости ПАВ в воде и мономере K_B/K_M	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ²	G , мНм ² /моль	$\sigma_{1,2}$, мН/м
1	ПОС-1	0,23	31,84	39,12	14,1
2	ПОС-2	0,65	38,50	47,30	11,0
3	ПЭСУ-1	5,82	12,52	17,26	12,5
4	ПЭСУ-2	0,42	10,42	14,22	16,3
5	ПЭСУ-3	0,10	11,31	16,47	19,0
6	ПЭСУ-4	0,01	6,00	9,23	21,0
7	ГПДС-1	10^{-5}	0,82	3,71	26,2
8	ГПДС-2	10^{-5}	1,70	2,13	29,2
9	ГПДС-3	10^{-5}	1,08	1,85	25,6
10	ПМС-300	10^{-5}	13,30	17,89	31,5
11	ОФС	10^{-3}	2,32	3,78	27,1
12	СГЭСЭ	7,1	4,45	7,52	10,5
13	ПДС	$3 \cdot 10^{-5}$	10,70	33,4	23,0

Для всех ПАВ, растворимых в воде и стироле, характерно образование микроэмульсии. Это было обнаружено в статических условиях на границе раздела при осторожном насаивании стирола на водную фазу и при введении ПАВ в ту фазу, где они менее растворимы.

Площадь, приходящаяся на молекулу в монослое на границе вода-воздух для ПАВ 5–10, была оценена на пленочных весах Ленгмюра. На рис. 2–4 представлены изотермы поверхностного давления (π) от площади (S_0), приходящейся на молекулу указанных веществ в монослое. На кривых (рис. 2–4) имеются два линейных наклонных участка, которые можно отнести к жидкорастянутым и жидкоконденсированным структурам пленок. Последние характеризуются двумя участками с различной степенью упаковки молекул ПАВ (таблица 2).

Из данных таблицы 2 следует, что в жидкорастянутом состоянии площадь, занимаемая молекулой вещества, увеличивается прямо пропорционально количеству гидрофильных звеньев $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ в молекуле. Площадь поверхности, приходящаяся на мономерное звено, для разных веществ в жидкорастянутом состоянии приблизительно одинакова и составляет около $10 \text{ \AA}^2$. Площади поверхности, приходящиеся на мономерное звено ПАВ, резко отличаются друг от друга в зависимости от строения вещества. Так, молекулы с низкой степенью полимеризации (9 и 10) занимают площадь $5 \text{ \AA}^2$, а молекулы с количеством звеньев $n = 270$ (8) и $n = 82-130$ (7) – $1 \text{ \AA}^2$.

Таблица 2. Площадь, приходящаяся на молекулу ($S_0^{\text{мол}}$) ПАВ и на мономерное звено ($S_0^{\text{зв}}$) в монослое.

ПАВ	Площадь, приходящаяся на молекулу в жидкорастянутом состоянии, $S_0^{\text{жр мол}}$, $\text{\AA}^2$	Площадь, приходящаяся на мономерное звено в жидкорастянутом состоянии, $S_0^{\text{жр зв}}$, $\text{\AA}^2$	Площадь, занимаемая молекулой в жидкоконденсированном состоянии, $S_0^{\text{жк мол}}$, $\text{\AA}^2$	Площадь, занимаемая мономерным звеном в жидкоконденсированном состоянии, $S_0^{\text{жк зв}}$, $\text{\AA}^2$
ГПДС-1	2770	10,3	320	1,2
ГПДС-2	48	9,6	28	5,6
ПМС-300	1120	10,2	105	1,0
ГПДС-3	49	9,8	28	5,6
ПЭСУ-3	430	9,8	250	5,6
ПЭСУ-4	250	10,3	150	6,7

Можно предположить, что последние при увеличении поверхностного давления в монослое переходят в конформацию полимерного клубка. Площадь молекул ПЭСУ-3 и ПЭСУ-4 при увеличении поверхностного давления уменьшается менее, чем в 2 раза, что, возможно, обусловлено разной гибкостью силоксановых и этиленоксидных звеньев сополимеров. Это предположение можно доказать тем, что мономерное звено сополимеров занимает площадь поверхности $\sim 6 \text{ \AA}^2$, то есть такую же, как и мономерные звенья молекул 9 и 10.

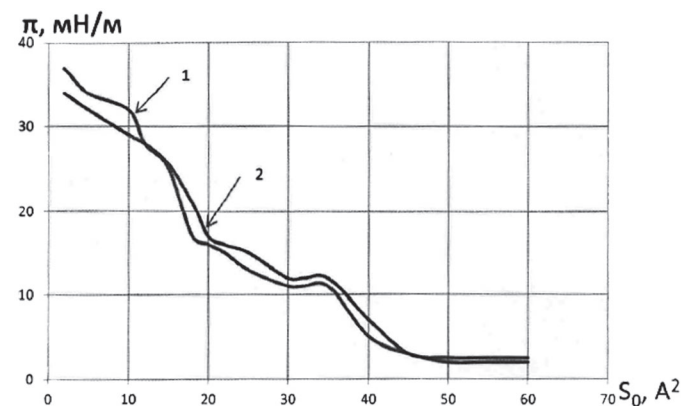


Рис. 2. Изотермы поверхностное давление (π)–площадь (S_0), занимаемая молекулой вещества на поверхности воды: 1 – ГПДС-2; 2 – ГПДС-3.

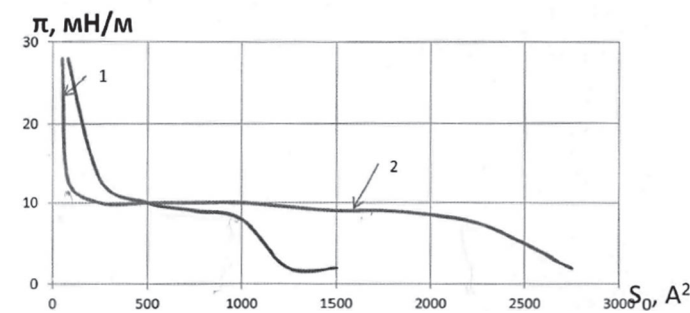


Рис. 3. Изотермы поверхностное давление (π)–площадь (S_0), занимаемая молекулой вещества в монослое на границе вода-воздух: 1 – ПМС-300; 2 – ГПДС-1.

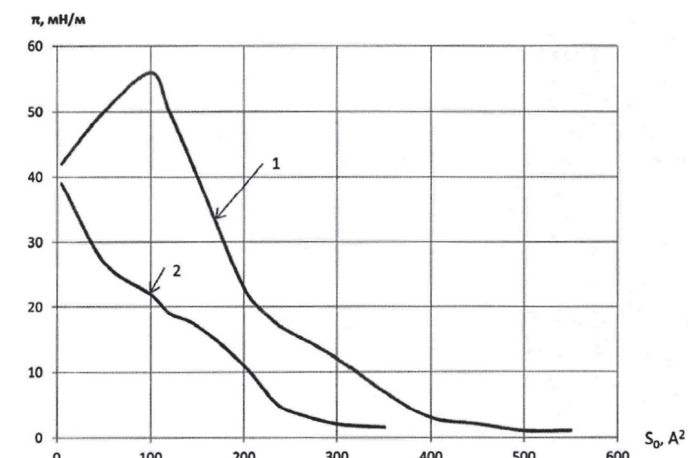


Рис. 4. Изотермы поверхностное давление (π)–площадь (S_0), занимаемая молекулой вещества на границе вода-воздух: 1 – ПЭСУ-3; 2 – ПЭСУ-4.

Строение молекул ПАВ влияет на их поведение в монослое при возрастании поверхностного давления. Это подтверждается различием плато на кривых (рис. 2–4). Следует отметить, что для веществ 9 и 10 участок кривых $\pi-S_0$ (рис. 2), соответствующий переходу из жидкорастянутого в жидкоконденсированное состояние, находится в интервале значений π от 11 до 15–17 мН/м, при этом S_0 меняется от 36 до 20 Å², то есть этот участок небольшой. Следовательно, молекулы веществ 9 и 10 легко переходят в упорядоченное расположение – ориентируются в монослой, что может быть объяснено маленькой длиной силоксановой цепи. С увеличением молекулярной массы вещества участок кривой, соответствующий переходу из жидкорастянутого состояния в жидкоконденсированное, находится в более широком интервале значений $\pi-S_0$. Так, для веществ ПЭСУ-3 и ПЭСУ-4 поверхностное давление на этом участке меняется от 12–13 до 20–22 мН/м, а S_0 – от 300 до 200 Å² (ПЭСУ-3) и от 200 до 100 Å² (ПЭСУ-4) (рис. 6). Различие в значениях S_0 может быть обусловлено различием длины и строения молекул сополимеров. Для веществ 7 и 8 область плато на кривых $\pi-S_0$ (рис. 3) находится в интервале значений π 8–12 мН/м, значения S_0 изменяются от 2300 до 300 Å² (8), от 950 до 100 Å² (7). Исходя из приведенных данных, можно предположить, что величина плато характеризует степень деформации молекул кремнийорганических веществ, которая происходит при увеличении поверхностного давления в монослой. В свою очередь, способность изменять конформацию зависит от гибкости полимерной цепи, что соответствует данным исследованиям.

Полученные результаты показывают, что молекулы указанных кремнийорганических соединений по-разному ведут себя на межфазной границе стирол-вода, то есть обладают разной поверхностной активностью, что подтверждается данными таблицы 1.

Отметим, что традиционный подход к выбору ПАВ для проведения гетерофазной полимеризации [9, 10] гидрофобных мономеров (растворимость в воде, величина $\sigma_{1,2}$, устойчивость эмульсий мономеров) не позволяет рекомендовать практически все эти вещества для стабилизации частиц суспензии из-за их невысоких поверхностно-активных свойств. Однако, учитывая их возможное участие вместе с полимером в формировании структурно-механического фактора устойчивости в межфазном адсорбционном слое на поверхности ПМЧ и повышении его прочности [15], была проведена полимеризация стирола в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных суспензий в присутствии нерастворимых в воде ПАВ.

На рис. 5 приведены кинетические кривые конверсия–время, полученные при разных объемных соотношениях мономер–водная фаза при использовании в качестве стабилизатора ПОС-1.

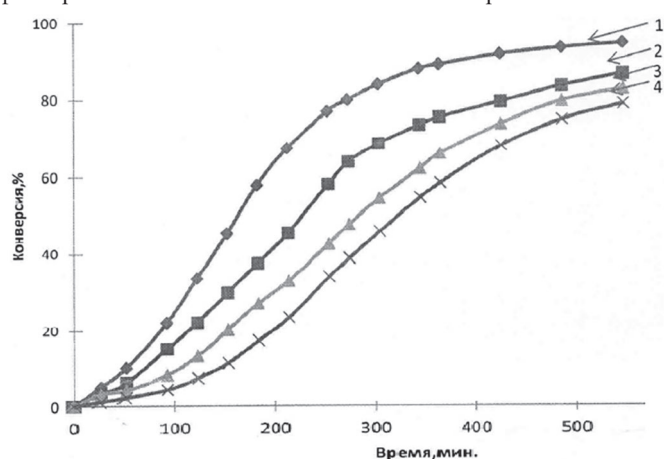


Рис. 5. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при [ПОС-1] = [K₂S₂O₈]=1 мас.% в расчете на стирол, $t = 70^\circ\text{C}$, объемных соотношениях фаз мономер/вода: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4; 4 – 1:2.

Видно, что при всех объемных соотношениях мономер/вода полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом и постоянной скоростью до конверсии мономера ~ 80–96% за 8–9 часов. Однако с увеличением концентрации мономера уменьшается скорость полимеризации и снижается устойчивость частиц в процессе синтеза. Уже при 20–25% конверсии мономера при объемных соотношениях мономер/водная фаза, равных 1:4, 1:2, наблюдается образование коагулята.

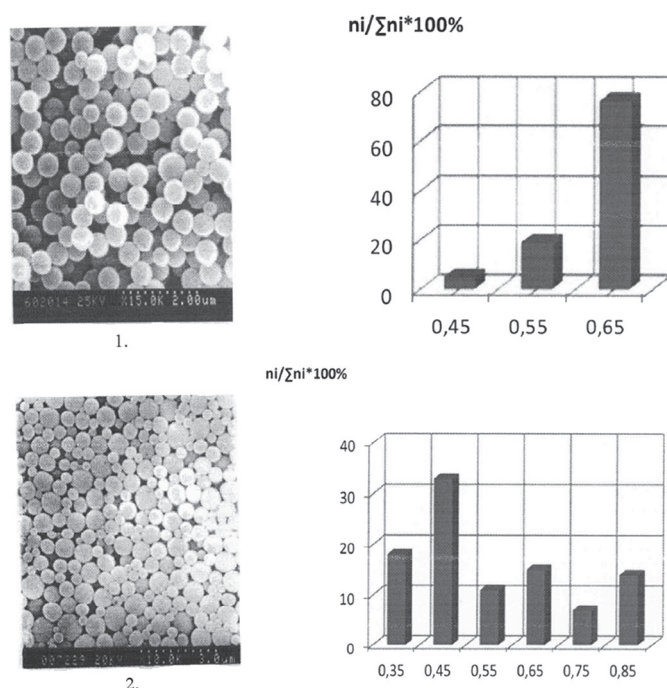


Рис. 6. Электронные микрофотографии и гистограммы распределения частиц полимерных суспензий по размерам, полученных в присутствии ПОС-1, [ПОС-1] = [K₂S₂O₈] = 1 мас.% в расчете на стирол, $t = 70^\circ\text{C}$, объемных соотношениях фаз мономер/вода: 1 – 1:9; 2 – 1:4.

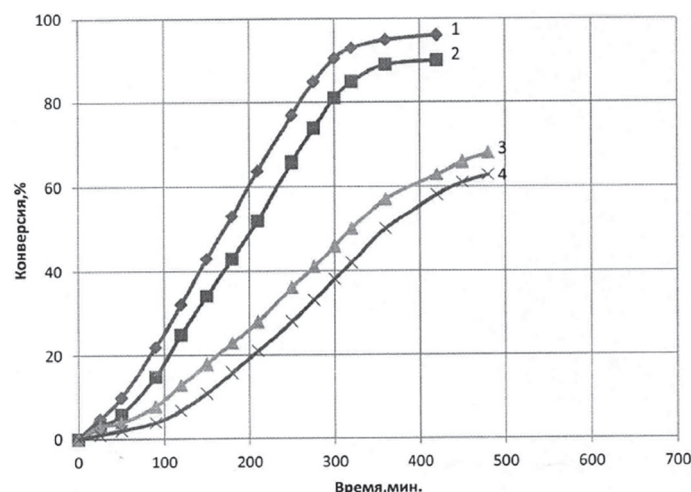


Рис. 7. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при [ПОС-2] = [K₂S₂O₈] = 1 мас.% в расчете на стирол, $t = 70^\circ\text{C}$, объемных соотношениях фаз мономер/вода: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4; 4 – 1:2.

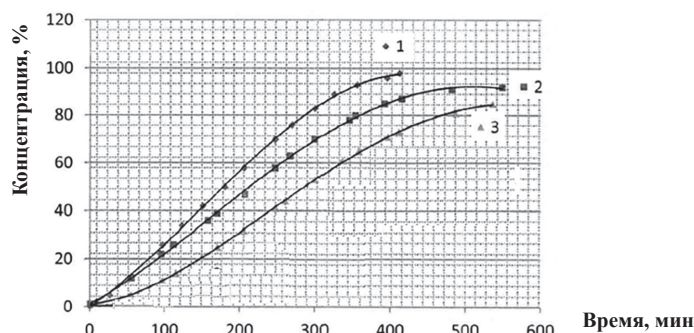


Рис. 8. Зависимость выхода полимера от времени. [ОФС] = [K₂S₂O₈] = 1 мас.% в расчете на стирол, $t = 80^\circ\text{C}$, объемных соотношениях фаз мономер/вода: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4.

Отличие ПОС-2 от ПОС-1 состоит в том, что ПОС-2 более гидрофобный из-за наличия в молекуле алкильного радикала R_1 . Увеличение гидрофобности ПАВ является причиной более высокого значения $\sigma_{1,2}$ и большей растворимости ПАВ в мономере.

Кривые конверсия–время, полученные при разных объемных соотношениях мономер/водная фаза при использовании в качестве стабилизатора ПОС-2, приведены на рис. 7. Видно, что при объемных соотношениях мономер/водная фаза, равных 1:9 и 1:6,

Таблица 3. Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии кремнийорганических ПАВ.

ПАВ	Объемное соотношение фаз	Средний диаметр частиц, D_n , мкм	Полидисперсность	Скорость полимеризации, $W_p \cdot 10^3$, моль/л·с	Молекулярная масса, 10^{-5}	Содержание коагулюма в суспензии, %
ОФС	1:9	0,40	1,05	3,6	3,2	—
	1:4	0,50	1,10	2,7	5,3	—
ПОС-1	1:9	0,60	1,10	4,7	5,3	12
	1:4	0,70	1,80	4,3	6,2	22
ПОС-2	1:9	0,60	1,11	3,7	3,0	7
	1:4	0,65	1,30	2,9	4,7	15
ПЭСУ-1	1:9	0,40	1,10	4,3	1,6	16
	1:4	0,60	1,30	3,9	2,2	30
ПЭСУ-2	1:9	0,40	1,02	3,1	3,2	следы
	1:4	0,50	1,05	2,6	4,1	17

Таблица 4. Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии кремнийорганических веществ.

Стабилизатор	Объемное соотношение фаз стирол/вода	[ПАВ], мас.% в расчете на стирол	Содержание коагулюма, %	Молекулярная масса полистирола, $\cdot 10^{-5}$	Скорость полимеризации, %/мин	Средний диаметр частиц, D_n , мкм	Коеф. полидисперсности, K_{pd}
ГПДС-1	1:4	1	7	3,56	0,35	0,76	1,13
	1:9	1	следы	1,91	0,40	0,44	1,23
	1:9	3	—	1,35	0,44	0,33	1,04
ГПДС-2	1:4	1	7	2,82	0,26	0,67	1,11
	1:9	1	следы	2,65	0,39	0,42	1,06
	1:9	3	—	2,18	0,61	0,44	1,02
ПМС-300	1:4	1	12	2,49	0,50	0,53	1,03
	1:9	1	8	2,25	0,50	0,31	1,04
	1:9	8	—	2,06	0,50	0,31	1,03
ГПДС-3	1:4	1	6	3,71	0,48	0,50	1,05
	1:9	1	следы	3,45	0,67	0,42	1,02
	1:9	2	—	3,23	0,67	0,33	1,01
ПЭСУ-3	1:4	1	14	2,29	0,44	0,50	1,39
	1:9	1	следы	2,20	0,46	0,39	1,09
	1:9	2	—	2,15	0,47	0,32	1,05
ПЭСУ-4	1:4	1	17	2,59	0,40	0,72	1,04
	1:9	1	следы	2,40	0,40	0,47	1,05
	1:9	8	—	2,07	0,45	0,32	1,01
СГЭСЭ	1:9	1	—	5,00	1,20	0,20	1,05

полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом, как и в присутствии ПОС-1, и постоянной скоростью до конверсии мономера 93–98% за 7 часов.

И в этом случае с увеличением концентрации мономера снижается устойчивость частиц в процессе синтеза, и при объемных соотношениях мономер/водная фаза, равных 1:4 и 1:2, уже на 30–35%-ной конверсии мономера наблюдалось образование коагулюма.

Таким образом, увеличение гидрофобности ПАВ привело к ухудшению его поверхностно-активных свойств и снижению устойчивости суспензий в процессе синтеза.

Данные по полимеризации стирола в присутствии ОФС в качестве стабилизатора представлены на рис. 8.

При полимеризации стирола в присутствии ОФС характер кривой конверсия–время был такой же, как и при стабилизации час-

тиц суспензии ПОС-1 и ПОС-2. Конверсию мономера 99,9% достигали за 7–9 часов при объемных соотношениях мономер/водная фаза 1:9, 1:6, 1:4. С увеличением концентрации мономера скорость полимеризации уменьшается и снижается устойчивость частиц в процессе синтеза. При объемном соотношении фаз, равном 1:2, наблюдается образование коагулюма при 25–30% конверсии мономера.

Характеристики полимерных дисперсий, полученных в присутствии ОФС, ПЭСУ и ПОС, представлены в таблице 3.

Видно, что в ряду изученных ПАВ устойчивые суспензии в процессе синтеза получают только при использовании в качестве стабилизатора циклического олигофенилсилоксана, ОФС.

Кривые конверсия–время для полимеризации стирола в присутствии полиэтиленоксидсилоксануретановых сополимеров различного строения (ПЭСУ-3), полиметилсилоксановой жидкости С-300

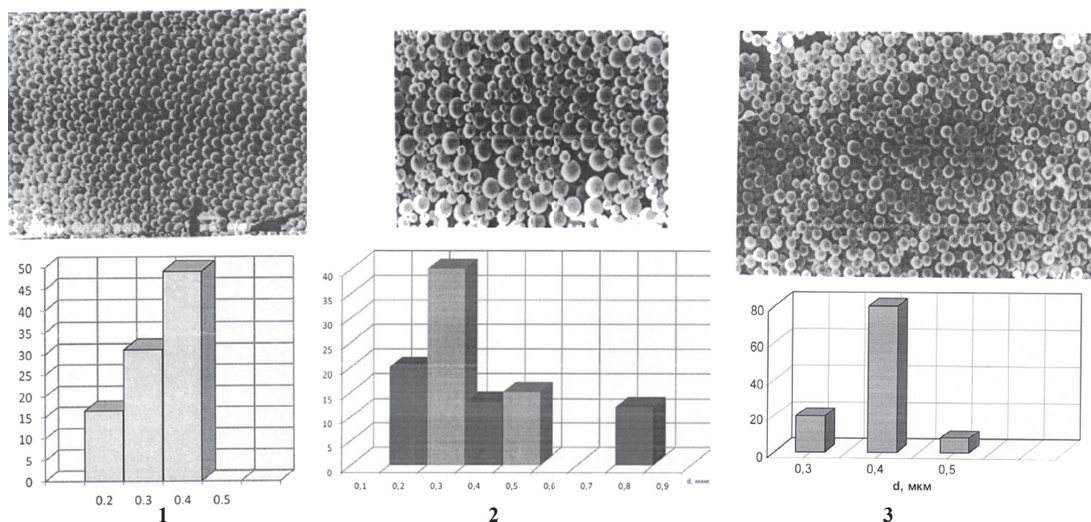


Рис. 9. Электронные микрофотографии и гистограммы распределения частиц полимерных суспензий по размерам, полученных в присутствии ПЭСУ-3, $[K_2S_2O_8] = 1$ мас.% в расчете на стирол, $t = 80^\circ C$, объемных соотношениях фаз мономер/вода: 1 – 1:9; 2 – 1:4. $[K_2S_2O_8] = 2$ мас.% в расчете на стирол, $t = 80^\circ C$, 3 – 1:9.

и α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов с разной длиной силоксановых цепей (ГПДС) – от 2 до 270 – отличаются друг от друга длиной стационарного участка, соответствующей постоянной скорости полимеризации. До практически полной конверсии полимеризация протекает за 8–10 часов. Свойства полимерных суспензий приведены в таблице 4.

Полученные в присутствии кремнийорганических стабилизаторов частицы имеют сферическую форму. Видно, что средние диаметры частиц составляют 0,4–0,7 мкм. В присутствии всех исследованных кремнийорганических соединений наблюдается относительно узкое распределение частиц суспензии по размерам при низком содержании мономера, а при высоком – только в присутствии соединений, практически нерастворимых в воде.

Молекулярные массы полистирола находятся в диапазоне значений молекулярных масс, обычно наблюдаемых при суспензионной полимеризации в присутствии ПВС или желатины – от $200 \cdot 10^3$ до $600 \cdot 10^3$ Да.

Таким образом, в присутствии частично растворимых в воде кремнийорганических поверхностно-активных веществ, таких как, например, полиоксикаленорганосилоксановый блок-сополимер, трехблочный полиэтиленоксид-силоксановый сополимер, циклический олигофенилсилоксан, получить устойчивые полимерные суспензии не удалось.

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ 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

1. Чирикова, О.В. Синтез функциональных полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ: автореферат дис. ... кандидата химических наук : 02.00.06 / МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – Москва, 1994. – 24 с.: ил.
2. Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии биоразлагаемых ПАВ / В.В. Истратов, Е.В. Милушкова, С.М. Левачев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57. – №6. – С. 404.
3. The synthesis of polystyrene suspensions in the presence of a mixture of water-soluble and waterinsoluble surfactants / D. B. Adikanova, G.Z. Eligbaeva, I.A. Gritskova [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2015. – Vol. 43. – No10. – P. 17–22.
4. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ / А.И. Каданцева, И.А. Грицкова, И.Г. Крашенинникова // Пластические массы. – 2012. – №8. – С. 26–29.
5. Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических соединений различной природы / И.А. Грицкова, В.С. Папков, И.Г. Крашенинникова, А.М. Евтушенко // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №3. – С. 389–396.
6. Полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы / И.А. Грицкова, И.В. Хачатурян, Н. И. Прокопов [и др.] // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – Т. 3. – №5. – С. 111–114.
7. Mehta S.C., Somasundaran P., Maldarelli C., Kulkarni R. (2006) Effects of functional groups on surface pressure-area isotherms of hydrophilic silicone polymers. *Langmuir*. 22:9566–9571.
8. V.V. Arslanov, Polymer monolayers and Langmuir–Blodgett films. The influence of the chemical structure of the polymer and of external conditions on the formation and properties of organised planar assemblies, *Usp. Khim.*, 63:1 (1994), 3–42; *Russian Chem. Reviews*, 63:1 (1994), 1–39.
9. Extraordinary effect of polymer suspension stabilization in the presence of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes / I. A. Gritskova, A.A. Zhdanov, O. V. Chirikova, O.I. Shchegolikhina // *Doklady Akademii nauk*. – 1994. – Vol. 334. – No1. – P. 57–59.
10. Полимеризация стирола в присутствии поверхностно-активных кремнийорганических веществ различной природы / И.А. Грицкова, В.М. Копылов, Г.А. Симакова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52. – №9. – С. 1689–1695.
11. Klein S.M., Manoharan V.N., Pine D.J. et al (2003) Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer. *Colloid Polym Sci* 282:7–13.
12. Kim C., Gurau M.C., Cremer P.S., Yu H. (2008) Chain conformation of poly(dimethyl siloxane) at the air/water interface by sum frequency generation. *Langmuir*. 24:10155–10160.
13. Lenk T.J., Lee D.H.T., Koberstein J.T. (1994) End group effects on monolayers of functionally-terminated poly(dimethylsiloxanes) at the air-water interface. *Langmuir*. 10:1857–1864.
14. Esker A.R., Yu H. (2012) Langmuir monolayers of siloxanes and silsesquioxanes. In: Owen M., Dvornic P. (eds) *Silicone Surface Science. Advances in Silicon Science*, vol 4. Springer, Dordrecht.
15. Функциональные кремнийорганические вещества – стабилизаторы полимерных суспензий / И.А. Грицкова, Д.И. Шрагин, С.М. Левачев [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11. – №2. – С. 5–16.

**Полимеризация малорастворимых в воде мономеров в присутствии
оксиэтилированного полиалкиленгликоля Лапрола 6003 –
оксиэтилированного продукта алкоголятной сополимеризации
окиси пропилена с глицерином**

**Polymerization of poorly water-soluble monomers in the presence
of ethoxylated polyalkylene glycol Laprol 6003, an ethoxylated product
of alcoholate copolymerization of propylene oxide with glycerol**

*И.А. ГРИЦКОВА¹, И.Д. КОВТУН¹, В.И. ГОМЗЯК¹, Е.В. МИЛУШКОВА¹, С.А. ГУСЕВ²,
Е.С. КЛЮЖИН³, М. ХАДДАЖ¹, Г.А. РОМАНЕНКО¹, С.М. ЛЕВАЧЕВ⁴,
Е.В. БЕЛЕНКО¹, С.Н. ЧВАЛУН¹*

*I.A. GRITSKOVA¹, I.D. KOVTUN¹, V.I. GOMZYAK¹, E.V. MILUSHKOVA¹, S.A. GUSEV²,
E.S. KLYUZHIN³, M. KHADDAZH¹, G.A. ROMANENKO¹, S.M. LEVACHEV⁴,
E.V. BELENKO¹, S.N. CHVALUN¹*

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины федерального медико-биологического агентства, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом,
г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия

⁴ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

³ V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhni Novgorod Region, Dzerzhinsk, Russia

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

vgomzyak@gmail.com

В работе показана общность кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии Лапрола 6003, независимо от степени растворимости мономеров в воде. Предполагается, что эта особенность полимеризации обусловлена формированием полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) по одному механизму – из микрокапель мономера. Межфазный адсорбционный слой ПМЧ, основное место протекания полимеризации, образуется из ПАВ, адсорбированного из объема мономерной фазы, и полимера, образованного в адсорбционном слое при иницировании полимеризации. Образование сложных структур в межфазном адсорбционном слое частиц, несовместимость ПАВ и образующегося полимера, а также высокая вязкость обуславливают формирование прочного межфазного слоя, обеспечивающего устойчивость полимерных суспензий с ранних стадий полимеризации.

Ключевые слова: полистирол, полиметилметакрилат, гетерофазная полимеризация, полимерные суспензии, поверхностно-активные вещества.

The paper shows the similarity of kinetic regularities of vinyl monomers polymerization in the presence of Laprol 6003, regardless of the degree of solubility of the monomers in water. It is assumed that this feature of polymerization is due to the same mechanism of formation of polymer-monomer particles (PMP) – from monomer microdroplets. The interfacial adsorption layer of PMPs, the main site of polymerization, is formed from a surfactant adsorbed from the bulk of the monomer phase and a polymer formed in the adsorption layer upon initiation of polymerization. The formation of complex structures in the interfacial adsorption layer of particles, the incompatibility of the surfactant and the resulting polymer, and high viscosity cause the formation of a strong interfacial layer that ensures the stability of polymer suspensions from the early stages of polymerization.

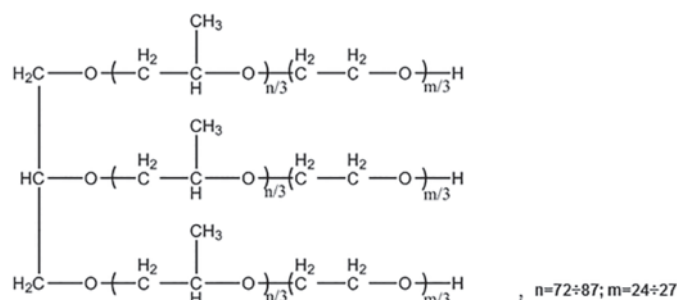
Keywords: polystyrene, poly(methyl methacrylate), heterophase polymerization, polymer suspensions, surfactants

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-25-31

Введение

Лапрол представляет собой продукт, получаемый анионной полимеризацией окиси пропилена с глицерином с последующим оксиэтированием и образованием блок-сополимера.

В отличие от оксиэтилированных ПАВ другого строения, этот блок-сополимер не имеет ярко выраженной гидрофобной и гидрофильной части. В этом случае на границе углеводород/водная фаза молекулы ПАВ могут располагаться вдоль поверхности с ориентацией оксиэтильных и полярных групп модифицированного глицерина в водную фазу, а гидрофобных групп сополимера – в моно-



мерную фазу. Расположенная на поверхности частиц извилистая структура ПАВ вместе с полимером высокой молекулярной массы, образованным при иницировании полимеризации персульфатом калия, должна формировать прочные адсорбционные слои.

Цель работы состояла в изучении гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии полиалкиленгликоля, Лапрола 6003, для выяснения возможности синтеза полимерных суспензий с узким распределением по размерам с высоким содержанием полимера.

Ранее было показано, что гетерофазная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии нерастворимых в воде ПАВ при условии образования в их присутствии прямых эмульсий типа «масло в воде» принципиально отличается от процессов, проводимых в аналогичных условиях в присутствии растворимых в воде ПАВ [1–3].

В первую очередь отличается механизм формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) (из капель мономера) и межфазного адсорбционного слоя на поверхности [5]. Высокая прочность межфазных адсорбционных слоев на поверхности ПМЧ позволила обеспечить их устойчивость, исключить коалесценцию ПМЧ на различных стадиях полимеризации и создать условия для формирования узкого распределения частиц по размерам при концентрациях много меньших, чем при использовании водорастворимых ПАВ [4, 6].

Лапролы отличаются от оксиэтилированных блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида, плюроники строением гидрофобной части молекулы, которая представляет собой сополимер окиси пропилена с глицерином, а гидрофильная часть этого блок-сополимера – полиоксиэтилен с длинами цепей в интервале 8–9 звеньев.

Экспериментальная часть

Стирол, метилметакрилат и бутилметакрилат фирмы Astos Organics с содержанием основного вещества 99,0% очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме и использовали фракции: стирол с температурой кипения 41 °C (10 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,906$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5450$; метилметакрилат с температурой кипения 33 °C (55 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,936$ г/см³, $n_D^{20} = 1,413$; бутилметакрилат с температурой кипения 63 °C (40 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,895$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4240$. Персульфат калия (ПСК) фирмы Sigma-Aldrich с содержанием основного вещества 99,9% и толуол квалификации «х.ч.» применяли без дополнительной очистки. В работе использовали Лапрол 6003, продукт фирмы ПАО «Нижнекамскнефтехим», который имеет следующие характеристики: молекулярная масса 6000 г/моль, $d_4^{20} = 0,869$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4550$.

Исследования кинетики полимеризации стирола и метилметакрилата проводили dilatометрическим методом при температурах 70–90 °C для стирола, 60–80 °C – для метилметакрилата и 80 °C – для бутилметакрилата [7].

Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания) [8].

Микрофотографии полимерных частиц были получены на электронном сканирующем микроскопе S-570 фирмы Hitachi (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Подготовку образцов проводили путем нанесения водной суспензии частиц с концентрацией 0,1% мас. на металлический столик, сушки образцов в течение суток и нанесения платино-палладиевого слоя толщиной 100 Å на приборе Eiko IB-3 (Япония).

Межфазное и поверхностное натяжение растворов ПАВ измеряли с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра K9 фирмы Krüss (Германия). Погрешность измерения составляет менее 1%.

Формирование и исследование свойств ленгмюровских пленок проводили с использованием системы Ленгмюра Minitrough Extended (KSV, Финляндия), установленной под защитным колпаком на основании с поддержкой активной виброзащиты (Accurion, Германия), при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 15 см²/мин. В качестве субфазы была использована деминерализованная вода, очищенная с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США) с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (при 25 °C). Субфазу термостатировали при 50 °C. В

качестве растворителя использовали изопропанол двойной перегонки. Поверхностное давление измеряли с точностью 0,1 мН/м по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки. Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью 1 мВ. Морфология ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа BAM300 (KSV, Финляндия).

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств Лапрола и свойств полимерных суспензий, полученных в его присутствии (размеров частиц и их распределения по диаметрам в ходе полимеризации).

Коллоидно-химические свойства Лапрола были рассчитаны по изотерме межфазного натяжения на границе толуольный раствор лапрола/вода. Величина межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ составила 11,5 мН/м, поверхностная активность $G = 21,3$ мН·м²/моль, максимальная адсорбция $\Gamma_{\text{макс}} = 7,79 \cdot 10^{-6}$ моль/м², толщина межфазного адсорбционного слоя $\delta = 54 \cdot 10^{-9}$ м. Для определения структуры пленки, сформированной на границе раздела фаз, были проведены исследования нанесенного слоя Лапрола методом Ленгмюра. Были получены изотермы двумерного давления 2D-пленки ПАВ, сформированной на поверхности водной субфазы (рис. 1), и микрофотографии пленок под углом Брюстера (рис. 2).

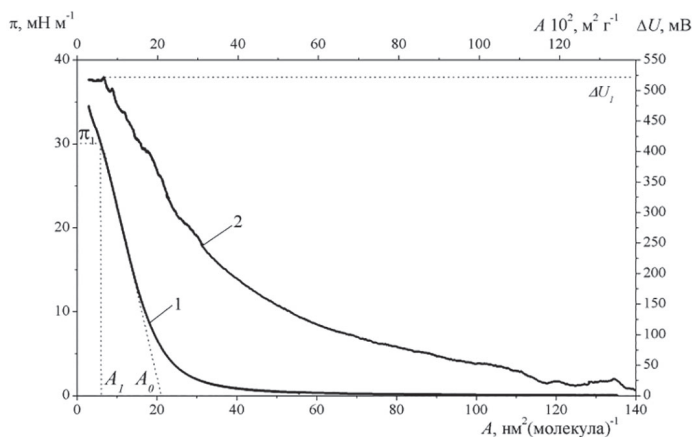


Рис. 1. $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) изотермы ленгмюровской пленки Лапрола 6003, сформированной на поверхности водной субфазы. $T = 20$ °C.

При большой площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ на поверхности водной субфазы ($A_0 \geq 20 \pm 1$ нм²/молекулу), и значениях π , близких к 0, обнаружены кластерные структуры молекул ПАВ на межфазной поверхности (рис. 2). Такое поведение системы подчеркивает высокую склонность молекул данного ПАВ к агрегации в тонкой пленке. При сжатии пленки, т.е. уменьшении площади, приходящейся на молекулу, наблюдается монотонный рост поверхностного давления. Изменение двумерного давления сопровождается монотонным ростом величины поверхностного потенциала. Величина поверхностного давления характеризует величину дипольного момента, возникающего при ориентации молекул ПАВ в межфазном слое. Величина ΔU определяется как величиной дипольного момента индивидуальной полярной группы молекулы ПАВ, их концентрацией на поверхности субфазы, так и их ориентацией относительно границы раздела фаз. Монотонный рост величины ΔU во всем интервале сжатия тонкой пленки указывает на неизменность ориентации молекул ПАВ на межфазной границе и определяется повышением их поверхностной концентрации. Причем величина ΔU является более чувствительной к изменению поверхностной концентрации ПАВ, чем двумерное давление, что находит отражение в том, что рост поверхностного потенциала начинается задолго до начала повышения π .

В области сжатия поверхностной пленки, характеризующейся ростом двумерного давления, фиксируется увеличение площади и контрастности кластерных структур, обнаруженных под углом Брюстера (рис. 2б). Данная закономерность сохраняется вплоть до достижения коллапса тонкой пленки, происходящего при $\pi_1 = 30 \pm 2$ мН·м⁻¹, и площади, приходящейся на молекулу, равной $A_1 = 6 \pm 0,2$ нм²/молекулу (рис. 2).

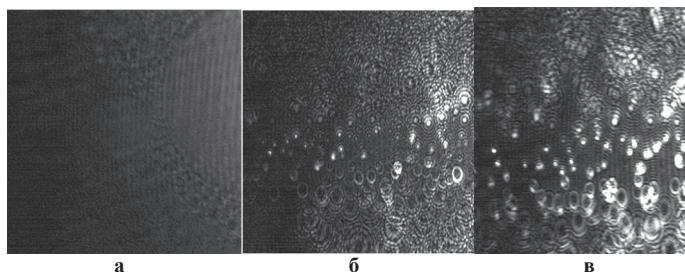


Рис. 2. Микрофотографии под углом Брюстера монослоя Лапрола 6003, сформированного на поверхности водной субфазы при $T = 20^\circ\text{C}$ при сжатии до $\pi = 0,64 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (а), $\pi = 16,5 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (б), $\pi = 32 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (в). Размер микрофотографий $200\times 200 \text{ мкм}$.

Полученные результаты показывают высокую поверхностную активность Лапрола 6003 на границе вода/воздух, сопровождающуюся процессом агрегации молекул в тонкой пленке. Максимальное снижение двумерного давления в этом случае составляет $32 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$.

Таким образом, полученные результаты позволяют думать, что Лапрол образует на межфазной границе молекулярно неоднородные пленки, структура которых может быть представлена в виде чередующихся участков мономолекулярных слоев и более толстых (полислойных) кластерных структур. Увеличение концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз должно приводить к повышению числа кластеров молекул ПАВ и их доли в общей площади пленки.

Кинетические закономерности полимеризации мономеров (стирола, бутилметакрилата и метилметакрилата) в присутствии Лапрола изучали при различном объемном соотношении мономер/вода. В качестве инициатора использовали персульфат калия (ПСК).

Исследовали влияние степени конверсии мономера, объемного соотношения мономер/водная фаза, температуры процесса, концентрации инициатора и ПАВ на устойчивость суспензий, диаметр полимерных микросфер и их распределение по размерам. На основании этих данных предполагали сформулировать условия синтеза устойчивых полимерных суспензий различной природы с узким распределением частиц по размерам и разным диаметром.

Исследования были начаты с изучения изменения размеров полимерных частиц в процессе полимеризации (табл. 1–3).

Таблица 1. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003, в процессе полимеризации. Объемное соотношение стирольный раствор Лапрола/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ 1,0% мас. в расчете на мономер.

Конверсия стирола, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,12	—
8	0,30	1,11	—
12	0,40	1,09	—
20	0,45	1,07	—
30	0,45	1,03	—
100	0,45	1,01	—

Таблица 2. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации бутилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 в процессе полимеризации. Объемное соотношение бутилметакрилатный раствор Лапрола/вода 1:9, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ – 1,0% мас. в расчете на мономер.

Конверсия бутилметакрилата, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,05	—
10	0,30	1,05	—
20	0,40	1,04	—
30	0,40	1,04	—
100	0,40	1,03	—

Видно, что значения диаметров частиц близки, и они незначительно возрастают в ходе полимеризации до 20%-ной конверсии мономера, затем практически не изменяются, при этом с самых ранних конверсий мономера полимерные дисперсии характеризуются устойчивостью и узким распределением частиц по размерам.

Таблица 3. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 в процессе полимеризации. Объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ 1,0 %мас. в расчете на мономер.

Конверсия метилметакрилата, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,05	—
30	0,50	1,04	—
100	0,50	1,04	—

Влияние объемного содержания мономера в эмульсии на кинетические закономерности полимеризации мономеров в присутствии Лапрола 6003 изучали при его концентрации и ПСК, равной 1% мас. в расчете на мономер. Объемные соотношения мономерный раствор Лапрола 6003/вода изменяли в широком интервале значений: от 1:25 до 1:2, соответственно, при сохранении постоянным температуры полимеризации 80°C .

Кривые конверсия–время стирола приведены на рис. 3, а характеристики полистирольных суспензий – в таблице 4.

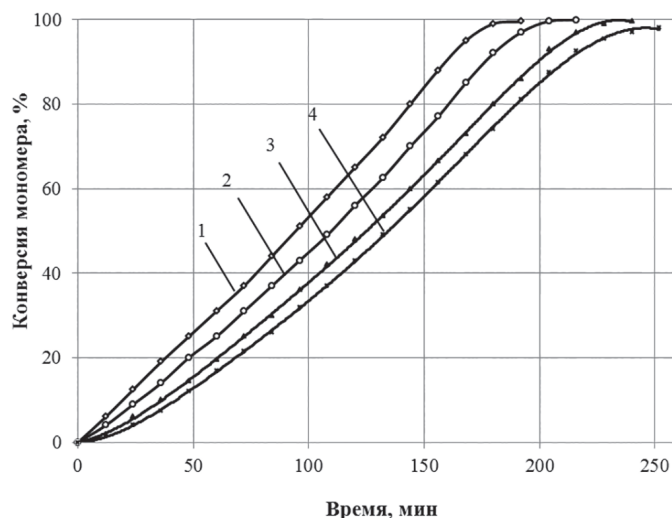


Рис. 3. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}] = [\text{ПАВ}] = 1,0\%$ мас. в расчете на мономер, объемное соотношение стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

Полученные полистирольные суспензии характеризовались высокой устойчивостью в процессе полимеризации и узким распределением частиц по диаметрам только до объемного соотношения мономер/водная фаза, равного 1:2.

При повышении концентрации мономера в системе скорость процесса уменьшается, а диаметр частиц увеличивается (от 0,40 до 1,00 мкм) (табл. 4 и рис. 4).

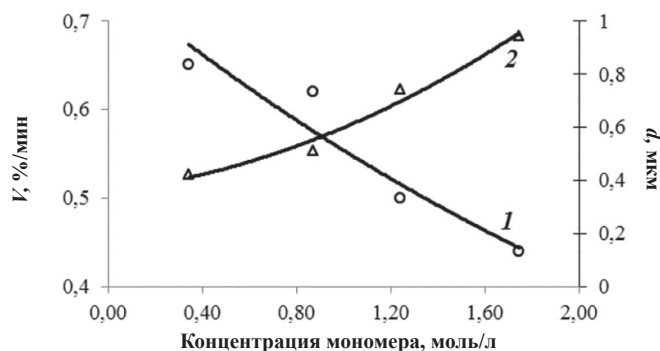
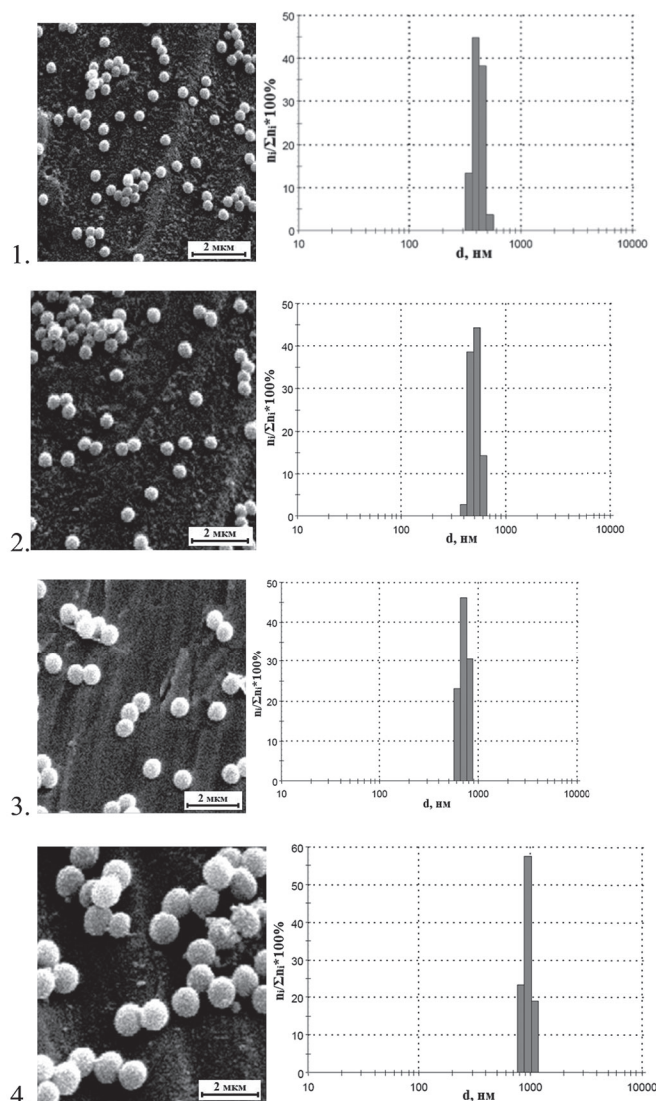
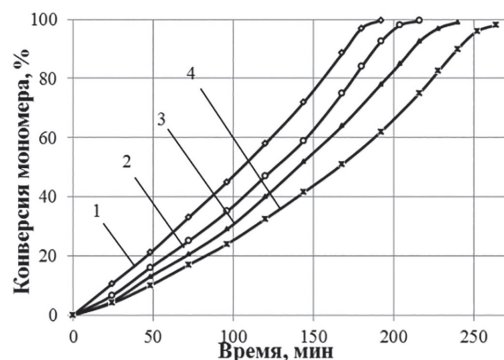


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации стирола (1) и средних размеров полистирольных частиц (2) от объемного соотношения мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза. $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}] = [\text{Лапрола 6003}] = 1,0\%$ мас. в расчете на мономер.

Микрофотографии полистирольных микросфер, полученных в присутствии Лапрола 6003 при различном объемном соотношении стирольный раствор Лапрола 6003/вода, и гистограммы их распределения по размерам представлены на рис. 5.

Таблица 4. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение стирольный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л*с			
1:25	0,65	9,51	0,40	1,01	—
1:9	0,62	8,93	0,50	1,01	—
1:6	0,50	7,32	0,75	1,01	—
1:4	0,44	6,34	1,00	1,01	—
1:2	—	—	—	—	~35%

Рис. 5. Микрофотографии и гистограммы распределения полистирольных частиц по размерам, полученных при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение стирольный раствор Лапрола 6003/вода: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.Рис. 6. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. Объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза 1:4, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК 1,0% мас. в расчете на мономер, концентрация Лапрола 6003 (% мас. на мономер): 1 – 1,0%, 2 – 2,0%, 3 – 3,0%, 4 – 4,0%.

Видно, что полистирольные микросферы характеризуются узким распределением по размерам. Средний диаметр частиц с увеличением содержания мономера в исходной эмульсии возрастает и при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода, равном 1:4, становится равным ~1 мкм.

Влияние концентрации Лапрола 6003 на полимеризацию и характеристики полистирольных суспензий показаны на рис. 6 и в табл. 5.

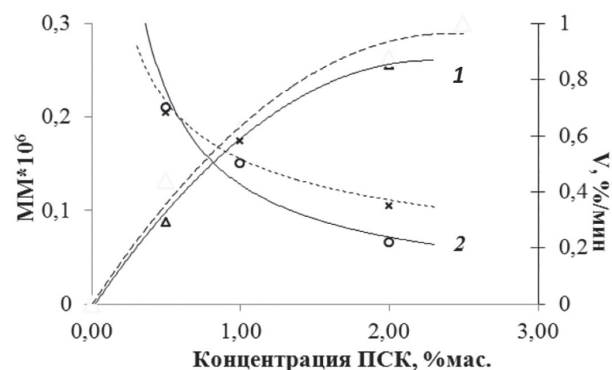
Полимеризацию стирола в присутствии различных концентраций Лапрола 6003 проводили при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/водная фаза, равном 1:4 соответственно, температуре полимеризации 80°C , концентрации инициатора (ПСК) 1,0 % мас. в расчете на мономер. Концентрацию ПАВ изменяли в интервале от 1,0 до 4,0% мас. в расчете на мономер.

Полученные результаты показывают, что сохраняются закономерности, наблюдаемые при использовании нерастворимых в воде ПАВ другого строения [3–6]: с увеличением концентрации Лапрола 6003 от 1,0 до 4,0% мас. в расчете на мономер скорость полимеризации уменьшается, а средний диаметр частиц практически не меняется, при этом распределение частиц по диаметрам сохраняется узким (табл. 5).

Таблица 5. Влияние концентрации Лапрола 6003 на скорость полимеризации стирола, диаметр частиц и их распределение по размерам. Объемное соотношение мономер/водная фаза 1:9 соответственно, $T = 80^\circ\text{C}$, [ПСК] = 1,0% мас. в расчете на мономер.

С _{ПАВ} , % мас. в расчете на мономер	Скорость полимеризации, V , %/мин	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
1,0	0,44	1,00	1,01	—
2,0	0,35	1,00	1,02	—
3,0	0,4	1,00	1,02	—
4,0	0,4	1,00	1,07	—

Влияние концентрации инициатора на характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии Лапрола 6003, показано на рис. 7 и в табл. 6. Полученные результаты соответствуют теоретическим закономерностям радикальной полимеризации: скорость полимеризации прямо пропорциональна, а молекулярная масса полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5.

Рис. 7. Зависимость (1) скорости полимеризации (V_p) и (2) молекулярной массы полистирола (MM) от концентрации инициатора.

Синтезированные полимерные суспензии характеризовались высокой устойчивостью.

Влияние объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/водная фаза на кинетические закономерности полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 показано на рис. 8–10 и в

Таблица 6. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных концентрациях инициатора (объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C, концентрация Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

СПАВ, % мас. в расчете на мономер	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
0,5	0,29	4,21	0,40	1,02	—
1,0	0,62	9,00	0,50	1,01	—
2,0	0,85	12,34	0,50	1,01	—

таблице 7. Полимеризацию метилметакрилата проводили в тех же условиях, что и полимеризацию стирола. Объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода изменяли от 1:25 до 1:2.

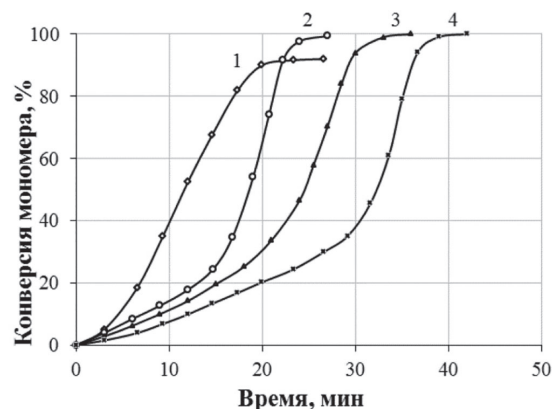


Рис. 8. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003. $T=80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}]=[\text{ПАВ}]=1,0\%$ мас. в расчете на мономер, объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

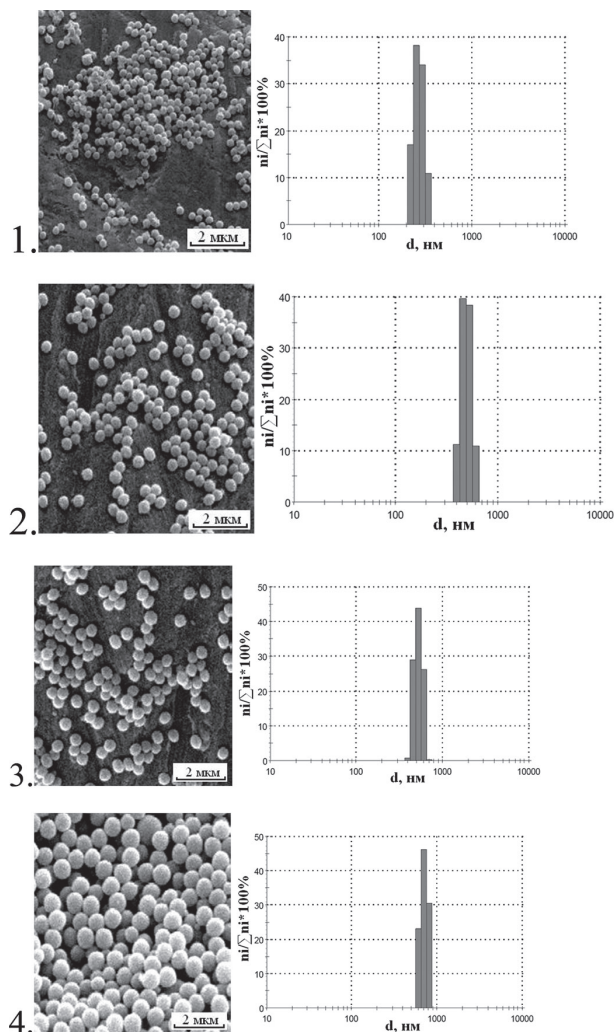


Рис. 9. Микрофотографии частиц, полученных при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003, и гистограммы их распределения по размерам. $T=80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода: 1) 1:20, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

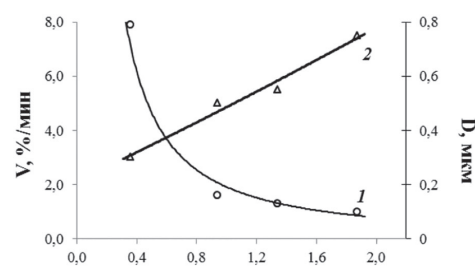


Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата (1) и средних размеров полиметилметакрилатных частиц (2) от концентрации мономера.

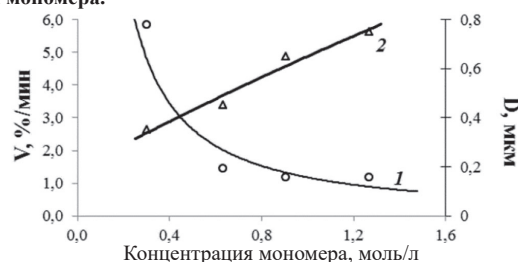


Рис. 11. Зависимость скорости полимеризации бутилметакрилата (1) и средних размеров полибутилметакрилатных частиц (2) от концентрации мономера.

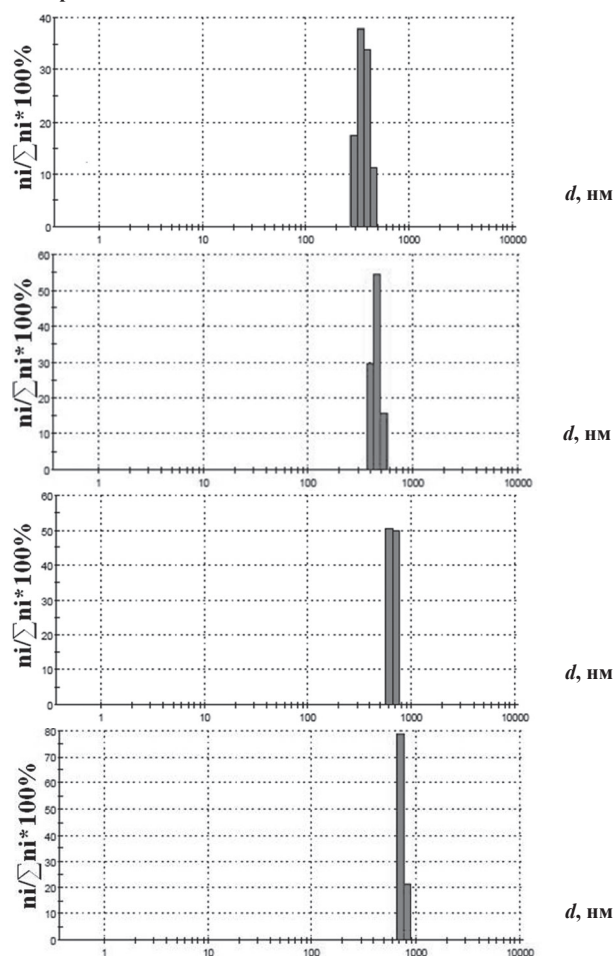


Рис. 12. Гистограммы распределения по размерам частиц, полученных при полимеризации бутилметакрилата в присутствии Лапрола 6003. $T=80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:20, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

Таблица 7. Характеристики процесса полимеризации и полиметилметакрилатных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение метилметакрилатный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
1:25	7,90	12,30	0,30	1,04	–
1:9	1,60	2,50	0,50	1,04	–
1:6	1,30	2,10	0,55	1,04	–
1:4	1,00	1,60	0,75	1,03	–
1:2	–	–	–	–	~20%

Таблица 8. Характеристики процесса полимеризации и полибутилметакрилатных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение бутилметакрилатный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
1:20	5,83	6,12	0,35	1,04	–
1:9	1,44	1,51	0,45	1,03	–
1:6	1,17	1,23	0,65	1,02	–
1:4	1,17	1,23	0,75	1,02	–
1:2	–	–	–	–	~10%

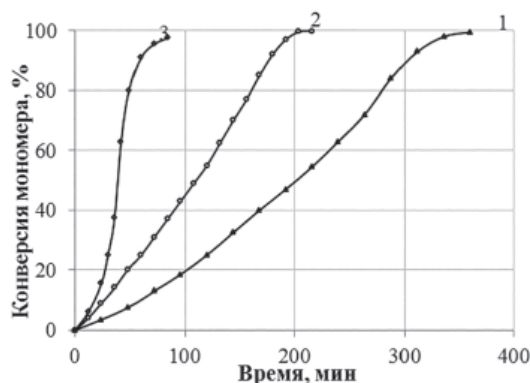
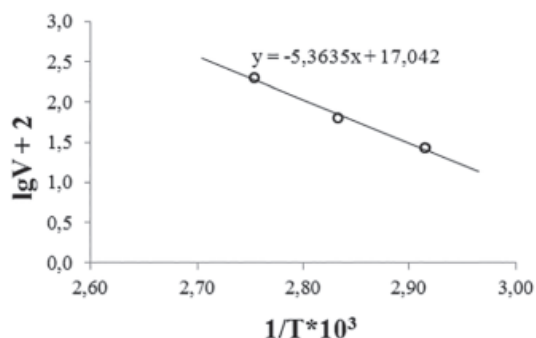
Полученные полиметилметакрилатные суспензии, так же, как и полистирольные суспензии, характеризуются устойчивостью и узким распределением частиц по диаметрам только до объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода, равного 1:2.

При повышении концентрации мономера в системе (от объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода 1:20 до 1:4) при сохранении постоянными концентрации инициатора и ПАВ скорость процесса уменьшается, диаметр частиц увеличивается (от 0,30 до 0,85 мкм).

Зависимости скорости полимеризации и диаметра частиц от объемного соотношения бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода (рис. 11 и табл. 8) аналогичны наблюдаемым при полимеризации стирола и метилметакрилата.

Полибутилметакрилатные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам (рис. 12) и были устойчивы до объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода, равного 1:4.

Влияние температуры на кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003 и на характеристики полимерных суспензий показано на рис. 13 и в табл. 9.

**Рис. 13.** Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола при объемном соотношении стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза 1:9 соответственно, концентрация Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер и концентрации ПСК (% мас. в расчете на мономер): 1) 70°C , 2) 80°C , 3) 90°C .**Рис. 14.** Зависимость скорости полимеризации стирола от температуры.

При понижении температуры процесса (с 90 до 70°C) скорость полимеризации уменьшается от 1,97%/мин до 0,27%/мин., а диаметр частиц возрастает от 0,40 до 0,55 мкм.

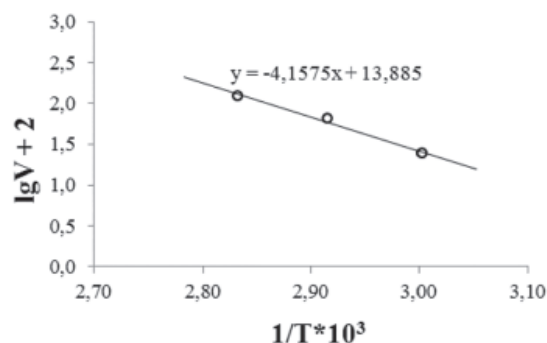
Была рассчитана энергия активации полимеризации стирола, которая составила $E_a = 44,5$ кДж/моль·К (рис. 14).

Таблица 9. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных температурах процесса (объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

T_p , $^\circ\text{C}$	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
70	0,27	3,92	0,55	1,04	–
80	0,62	9,00	0,50	1,01	–
90	1,97	28,60	0,40	1,06	–

Таблица 10. Характеристики процесса полимеризации и полиметилметакрилатных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных температурах процесса (объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

T_p , $^\circ\text{C}$	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
60	0,24	0,37	0,90	1,03	–
70	0,64	1,00	0,55	1,03	–
80	1,6	2,50	0,50	1,04	–

**Рис. 15.** Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрации инициатора (ПСК) и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, температуре: 1) 60°C ; 2) 70°C ; 3) 80°C .

При полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003, температуру полимеризации изменяли от 60 до 80°C . Полученные данные приведены на рис. 15 и в табл. 10.

При понижении температуры процесса (с 80 до 60°C) скорость полимеризации уменьшается от 1,6%/мин до 0,24%/мин, а диаметр частиц возрастает от 0,5 до 0,9 мкм.

В этом случае энергия активации составила $E_a = 34,6$ кДж/моль·К (рис.16).

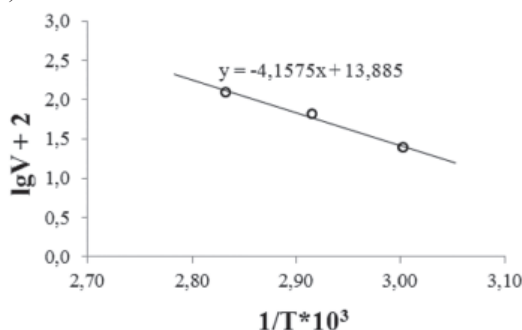


Рис. 16. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от температуры.

Выводы

Приведенные результаты показывают общность кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии Лапрола 6003, независимо от степени растворимости мономеров воде. Можно думать, что эта особенность полимеризации в первую очередь обусловлена формированием полимерно-мономерных частиц, ПМЧ, по одному механизму – из микрокапель мономера. Далее, межфазный адсорбционный слой ПМЧ, основное место протекания полимеризации, образуется из ПАВ, адсорбированного из объема мономерной фазы и полимера, образованного в адсорбционном слое при иницировании полимеризации. Образование сложных структур в межфазном адсорбционном слое частиц, несовместимость ПАВ и образующегося полимера, а также высокая вязкость, обуславливают формирование прочного межфазного слоя, обеспечивающего устойчивость полимерных суспензий с ранних стадий полимеризации. Остается невыясненным уменьшение устойчивости реакционной системы при увеличении объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/водная фаза выше 1:4. Ответ на этот вопрос является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ 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

1. Чирикова, О.В. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов / О.В. Чирикова, И.А. Грицкова, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов // Доклады РАН – 1994. – Т. 334, №1. – С. 57–61.
2. Чирикова, О.В. Синтез полистирольных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов / О.В. Чирикова, И.В. Хачатурян, И.А. Грицкова, А.А. Жданов // Высокомолекулярные соединения. Серия А – 1994. – Т. 36, №7. – С. 1205–1208.
3. Прокопов, Н.И. Полистирольные суспензии, полученные в присутствии карбоксилсодержащего поверхностно-активного вещества / Н.И. Прокопов, И.А. Грицкова, А.Г. Марков, А.Е. Чалых, Д. Аль-Хаварин // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 4. – С. 1–6.
4. Чирикова, О.В. Синтез функциональных полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ : дис...канд. хим. наук : 02.00.06 / Чирикова Ольга Владимировна. – Москва, 1994. – 117 с.
5. Крашенинникова, И.Г. Полимерные суспензии медико-биологического назначения с узким распределением частиц по размерам : дис...док. тех. наук : 05.17.06 / Крашенинникова Ирина Геннадьевна. – Москва, 2007. – 289 с.
6. Грицкова И.А. Влияние строения кремнийорганических поверхностно-активных веществ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации метилметакрилата и поведение в ленточных пленках на поверхности воды/ И. А. Грицкова, Ю.Н. Малахова, В.М. Копылов, Д. И. Шрагин, Е. В. Милушкова, А. И. Бузин, А. А. Ежова, А.Д. Лукашевич, С.М. Левачев, Н.И. Прокопов// Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. –Т. 57, № 6. – С. 396–403.
7. В.П. Зубов, Н.И. Прокопов, В.Р. Черкасов, И.В. Бакеева, Г.В. Тимофеева, Основы физики и химии полимеров. Лабораторный практикум, МИТХТ, Москва, 2001, 51 с.
8. Н.И. Прокопов, А.Ю. Гервальд, Е.В. Черникова, А.А. Ефимова, Т.Е. Гроховская, В.В. Спиридонов, А.В. Ефимов, Е.А. Литманович, Н.С. Серхачева, А.Ю. Николаев, А.М. Шестаков, Практикум по методам исследования полимеров, МИТХТ, Москва, 2013, 150 с.

Синтез и исследование свойств полиазометинов на основе карбамида и ароматических диальдегидов

Synthesis and study of properties of polyazomethines based on carbamide and aromatic dialdehydes

Т.А. БОРУКАЕВ¹, Л.И. Л.И. КИТИЕВА², А.Х. МАЛАМАТОВ¹

T.A. BORUKAEV¹, L.I. KITIEVA², A.KH. MALAMATOV¹

¹ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

¹ Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией карбамида и ароматических диальдегидов синтезированы новые полиазометины. Определены оптимальные условия процесса получения полиазометинов. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено строение полученных полиазометинов. При этом синтезированные полиазометины представляют собой частично-кристаллические, хорошо растворимые и плавкие материалы. Установлено, что синтезированные полиазометины обладают повышенной термостойкостью, которая зависит от строения исходного ароматического диальдегида. Обнаружено, что полиазометин на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата плавится, проявляя жидкокристаллические свойства. Показано, что полученные полиазометины являются волокно- и пленкообразующими материалами.

Ключевые слова: полиазометины, карбамид, ароматические диальдегиды, синтез, свойства

New polyazomethines were synthesized by low-temperature polycondensation of urea and aromatic dialdehydes. The optimal conditions for the process of obtaining polyazomethines have been determined. The structure of the obtained polyazomethines was determined by IR spectroscopy and elemental analysis methods. The synthesized polyazomethines are partially crystalline, highly soluble and fusible materials. It was established that the synthesized polyazomethines have an increased thermal stability, which depends on the structure of the initial aromatic dialdehyde. It was found that polyazomethine based on carbamide and 4,4'-diformyl diphenoxytterephthalate melts, exhibiting liquid crystalline properties. It was shown that the obtained polyazomethines are fiber and film-forming materials.

Keywords: polyazomethines, urea, aromatic dialdehydes, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-32-35

Одной из главных задач полимерной химии является создание материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, которые необходимы для успешного развития современной техники и промышленности. Для решения данной задачи достаточно эффективным и перспективным способом является синтез новых полимерных структур с комплексом ценных свойств. В качестве таких полимерных структур, представляющих интерес для современной техники, выступают полиазометины (ПАМ) [1]. Такой интерес к полиазометинам обусловлен тем, что данные полимеры обладают рядом ценных свойств: повышенная термостабильность [2], жидкокристаллические свойства [3, 4], способность к образованию волокон [5], электропроводящие свойства [6, 7], возможность получения полимерных комплексов – хелатных соединений с металлами переходной валентности [8, 9], оптическая активность [10] и т.д. Однако во всех случаях основным недостатком таких соединений – полиазометинов, является недостаточная технологичность данных полимеров и растущие требования современной техники к материалам.

В настоящее время химиками-синтетиками получено определенное количество полиазометинов, имеющих различную структуру и свойства. Но при этом исследователями продолжается поиск новых структур полиазометинов, которые обладали бы уникальными свойствами, отвечающими современным требованиям техники,

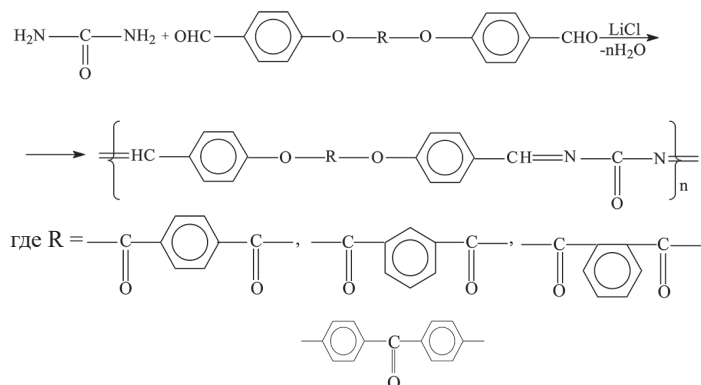
при этом перерабатывались традиционными методами. Именно поэтому синтез новых структур полиазометинов, исследование их свойств в зависимости от их строения является весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств полиазометинов на основе карбамида и ароматических диальдегидов различного строения.

В работе для синтеза полиазометинов в качестве ароматических диальдегидов использовали: 4,4'-диформилдифенокситерефталат; 4,4'-диформилдифеноксиизофталат; 4,4'-диформилдифеноксифталат; 4,4'-диформилдифеноксифенол, которые были получены конденсацией *n*-гидроксibenзальдегида и соответствующих дигаллоидпроизводных по соответствующей методике [11].

Полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов получали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали 4,5 мл диметилформамида, в котором растворяли 0,4253 г хлорида лития и 2,7 ммоль ароматического диальдегида. В токе инертного газа в реакционный раствор при перемешивании добавляли 2,7 ммоль карбамида, который предварительно был растворен в 4,5 мл диметилформамида. Процесс поликонденсации проводили в течение 18 ч в токе инертного газа при комнатной температуре. Затем вязкий раствор вливали при перемешивании в метанол. Образовавшийся осадок отфильт-

травывали и промывали несколько раз. Затем продукт сушили при температуре 60–70°C в вакууме до постоянной массы. Выход продукта составлял 80–90% от теоретического. Схему реакции синтеза полиазометинов можно представить следующим образом:



Приведенную вязкость полученных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелюде при температуре 25°C.

ИК-спектры полученных полиазометинов снимали на приборе Shimadzu в диапазоне 500–3500 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, перемешанных с KBr.

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на приборе ДРОН-6. Образцы полимеров использовали в виде порошков.

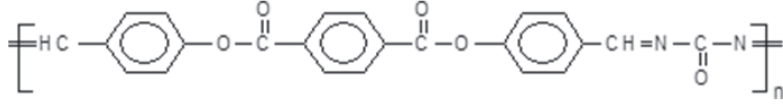
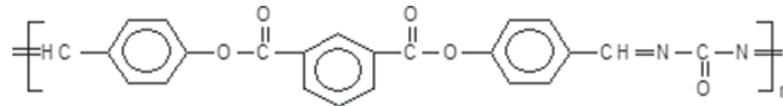
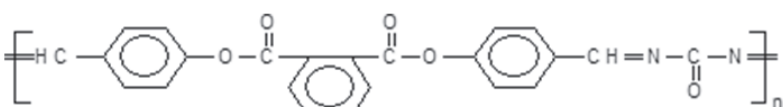
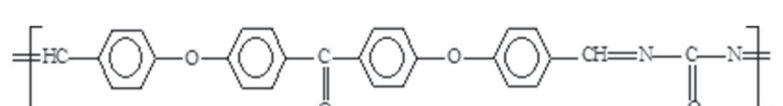
Фазовые переходы в полимерах изучали с помощью прибора DSC фирмы Perken Elmer (Франция). Полимерные образцы были нагреты и охлаждены дважды со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на приборе TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания в интервале температур 30–800°C в токе азота. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 5 град/мин, ток азота 100 мл/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Результаты и их обсуждение

В работе полиазометины синтезировали низкотемпературной поликонденсацией ароматических диальдегидов с карбамидом в среде апротонного растворителя. При этом полученные полимеры представляли собой достаточно высокомолекулярные частично-кристаллические от бежевого до белого цвета вещества, которые плавилась и хорошо растворялись в хлорированных и амидных органических растворителях. Строение повторяющихся звеньев и некоторые свойства полученных полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые свойства полиазометинов.

№ п/п	Полимер	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$\overline{M}_w^{**} \times 10^3$	$T_{\text{пл}}$, град
ПАМ-1		0,46	22,0	186–192
ПАМ-2		0,32	17,5	157–163
ПАМ-3		0,31	17,0	147–153
ПАМ-4		0,36	18,5	137–143

* 0,05 г полимера 10 мл CHCl₃ при 20°C

** 0,01 г полимера в 10 мл CHCl₃ при 20°C

Строение полученных полиазометинов было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1 (пример), таблица 2), качественного рентгеноструктурного и элементного анализа. Так, в ИК-спектрах полимеров наблюдали полосы отвечающие 1,4 – (784, 1011, 1209 и 1390 см⁻¹), 1,3 – (725, 1010, 1182–1356 см⁻¹) и 1,2 – (718, 1014, 1156–1300 см⁻¹) дизамещенным бензольным кольцам, валентным –C–C– колебаниям дизамещенным бензольным кольцам (1590–1610 см⁻¹). Помимо наличия характеристических частот, свойственных элементам структуры и обусловленных строением исходных мономеров, общим для всех исследуемых полимеров является наличие азометиновых групп (1600–1615 см⁻¹). При этом изменение количества бензольных колец не приводит к существенному изменению характера спектра полимеров.

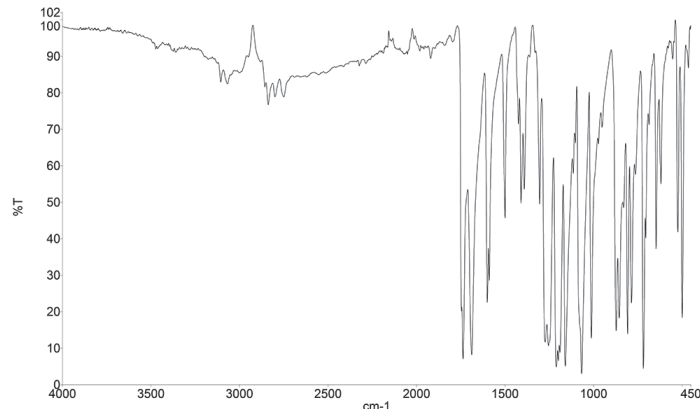


Рис. 1. ИК-спектр полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата.

Элементный анализ полученных полимеров показал, что экспериментальные данные практически подтверждают количественный состав атомов полимеров.

Рентгеноструктурный анализ полученных полиазометинов показал, что все полимеры являются частично-кристаллическими соединениями (степень кристалличности 40–45%) (рис. 2).

Следует отметить, что в процессе получения полиазометинов на свойства конечного продукта заметное влияние оказывают различные факторы [12]. В связи с этим в работе было исследовано влияние различных факторов – температуры, концентрации мономеров, продолжительности реакции – на выход и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полиазометинов. Как показали исследования, оптимальные условия синтеза полимеров, при которых достигаются наиболее высокие значения молекулярной массы, 40 град. – это температура реакционной среды, сум-

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии полиазометиннов.

Полимер	λ , см ⁻¹					
	–C(O)O–	–N=CH–	–O–	аром. C–H	=N–C(O)–N=	–Ar–C(O)–Ar–
ПАМ-1	1736	1650	–	3068–3106	1688	–
ПАМ-2	1737	1610	–	3050–3152	1682	–
ПАМ-3	1730	1600	–	3072–3172	1685	–
ПАМ-4	–	1612	1016	3000–3100	1685	1719

марная концентрация исходных мономеров 0,8 моль/л и продолжительность реакции 18 ч.

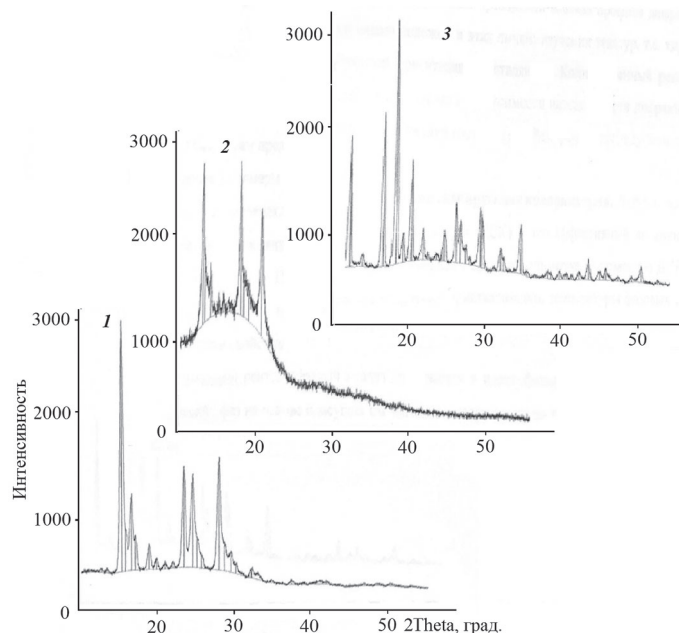


Рис. 2. Рентгенограмма полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (1), карбамида и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (2), карбамида и 4,4'-диформилдифеноксифталата (3).

Термостойкость полученных полиазометиннов оценивали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Анализ термограмм полученных полимеров показал простой процесс деструкции, протекающий в одну ступень. Проанализировав результаты ТГА, можно отметить, что поведение всех полиазометиннов одинаково. При этом процесс деструкции полиазометиннов происходит за счет разрушения следующих связей: азометиновой (–NC=N–), простой (–O–) и сложноэфирных связей (–O–C(O)–) и образованием конечных продуктов. В таблице 3 приведены результаты ТГА полиазометиннов.

Таблица 3. Результаты ТГА полиазометиннов.

Полимер	Температура потери массы, °C			
	2%	5%	10%	50%
ПАМ-1	335	350	370	405
ПАМ-2	260	290	320	487
ПАМ-3	215	245	300	550
ПАМ-4	210	225	235	525

Как видно из таблицы, термостойкость полученных полиазометиннов заметно зависит от химического строения макромолекулы полимера, т.е. от строения исходного ароматического диальдегида. Так, в зависимости от типа присоединения бензольного кольца значительно изменяется термостойкость полиазометина. Из полученных полимеров наиболее высокие значения термостойкости наблюдаются у полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата. В частности, 2%-ную потерю массы у данного полимера наблюдали при температуре 335°C. Это значительно выше, чем у остальных полиазометиннов. При переходе из 1,4- к 1,3- и 1,2- присоединением бензольного кольца происходит снижение термостойкости полиазометина. Такое снижение обусловлено изменением пространственного расположения бензольных колец в макромолекулах (стерические изменения), изменением длины, валентных углов и снижением энергии связи –C_{ар}–C(O)O– при переходе из 1,4- к 1,3- и 1,2- присоединениям [13]. Однако такое снижение термостойкости полиазометиннов в зависимости от типа присоединения бензольных колец компенсируется их лучшей технологичностью.

Как было отмечено выше, полученные полиазометины представляют собой плавкие материалы. В связи с этим были изучены физические состояния полимеров с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кроме того, интересно было выяснить влияние строения исходного ароматического диальдегида на температурные характеристики полиазометина. Как показали исследования, при первом нагревании полимеров происходит их плавление (рис. 3).

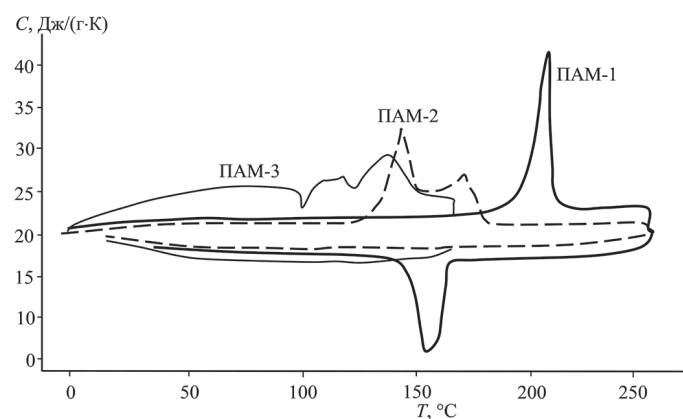


Рис. 3. ДСК полиазометиннов, полученных на основе карбамида и ароматических диальдегидов: 4,4'-диформилдифенокситерефталата (ПАМ-1), 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (ПАМ-2), 4,4'-диформилдифеноксифталата (ПАМ-3).

При этом значения температур плавления полиазометиннов, определенные по термограммам ДСК, совпали со значениями, определенными ранее, приведенными в таблице 1. Повторное нагревание полиазометиннов приводит к тому, что появляются выраженные переходы. Обнаруженные переходы связаны со стеклованием (T_c) и кристаллизацией ($T_{кр}$) полимеров (полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов: 4,4'-диформилдифенокситерефталат, 4,4'-диформилдифеноксиизофталат, 4,4'-диформилдифеноксифталат). Кроме того, видно, что процесс плавления полимеров на основе карбамида, 4,4'-диформилдифенокситерефталата и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата носит сложный экзотермический характер (рис. 2): $T_c = 24^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 109^\circ\text{C}$ и $T_{кр} = 125^\circ\text{C}$. После охлаждения образцов после первого нагревания до 150°C наблюдается эндотермический пик при 98°C ($T_{кр}$). Такое поведение данных полимеров объясняется тем, что макромолекулы синтезированных полиазометиннов обладают достаточно жесткой структурой. Причем длина жесткой повторяющейся цепи зависит от строения исходного ароматического диальдегида. Так, сравнение температур начала плавления полиазометиннов (таблица 4) показывает, что полимер на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата обладает более высокими значениями, почти на 30° .

Таблица 4. Результаты анализа полиазометиннов с помощью ДСК.

Полимер	Температура фазовых переходов, °C		
	T_c	$T_{кр}$	$T_{н.пл}$
ПАМ-1	55	156	189
ПАМ-2	51	–	160
ПАМ-3	52	–	140
ПАМ-4	54	110	138

Это связано с тем, что химическая структура элементарного звена макромолекулы ПАМ-1 более жесткая, чем молекулы остальных полимеров. В частности, один из показателей, определяющих гибкость макромолекул – способность молекулы изгибаться. Оценку возможности изгибаться для макромолекулы проводят с помощью такого показателя, как персистентная длина цепи [14].

При этом для жесткоцепных полимеров – чем меньше это значение, тем ниже гибкость макромолекулы. В случае полиазометинов на основе ароматических диальдегидов при переходе от 1,4-, 1,3- к 1,2-, очевидно, происходит снижение значения этого показателя, что и приводит к снижению температуры начала плавления. Однако при сравнении значений температур стеклования обнаружено, что это значение незначительно ниже у полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата. Это объясняется некоторым увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Известно [15], что одно из условий проявления жидкокристаллических свойств полимерами – наличие определенных жестких фрагментов в основной цепи. В этом плане наблюдаемая повышенная жесткость макромолекулы полиазометина на основе 4,4'-диформилдифенокситерефталата может способствовать проявлению данным полимером жидкокристаллических свойств, что и наблюдается на термограмме ДСК в интервале температур 180–210°C (рис. 3). Способность данного полиазометина плавиться с образованием мезоморфного состояния подтверждали с помощью рентгеноструктурного анализа полимера, который показал наличие упорядоченных структур в образце.

Как отмечено выше, синтезированные полиазометины растворяются в органических растворителях, что позволило методом полива раствора полимера в хлороформе отливать пленки. Полученные таким способом пленки показали прочность при растяжении в пределах 0,65–0,91 – 0,85 кгс/мм² и относительное удлинение 2–3%.

Таким образом, синтезированы частично-кристаллические полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов, растворимые в органических растворителях и плавкие. При этом в процессе плавления полиазометин на основе диальдегида – 4,4'-диформилдифенокситерефталата переходит в жидкокристаллическое состояние. Синтезированные полиазометины обладают достаточной термостойкостью, могут быть переработаны традиционными методами, что позволяет изготовить на их основе прочные волокна и пленки.

Литература

1. Овденко В.Н., Сыромятников В.Г., Колендо А.Ю. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т.3. №1. С. 6–31.
2. Issam A.M., Ismail J. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. Vol.100. P. 1198–1204.
3. Hindson J.C., Ulgut B., Friend R.H., Greenham N.C., Norder B., Kotlewski A., Dingemans T.J. All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 937–944.
4. Михайлин Ю.А. Жидкокристаллические полимеры // Полимерные материалы. 2006. №2. С. 24–30.
5. Ozeryanskii V.A., Pozharskii A.F., Schilf W., Kamiński B., Sawka-Dobrowolska W., Sobczyk L., Grech E. Novel Polyfunctional Tautomeric Systems Containing Salicylideneamino and Proton Sponge Moieties // Eur. J. Org. Chem. 2006. P. 782–790.
6. Ravikumar L., Prasad M.B., Vasanthi B.J, Gopalakrishnan K., Rajeshkumar J., Sengodan V. Synthesis, characterization and electrical conductivity of new poly (azomethine ester)s from hydroxy acids // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol.115. P. 632–636.
7. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники (обзор) // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1153–1194.
8. Catanesu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurdac N., Simionescu C.I. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s // Eur. Polymer J. 2001. Vol. 37. P. 2213–2216.
9. Левин О.В. Полимерные комплексы основания Шиффа с металлами селенного типа // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №22. С. 5–15.
10. M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. Asiri, K.A. Alamry, K.I. Aly. Review on: liquid crystalline polyaxomethines polymers. Basics, syntheses and characterization // Designed Monomers and Polym. 2012. Vol.15. P. 431–435.
11. Zalova T.V., Borukaev T.A. Polyazomethine-esters based on new aromatic dialdehydes // J. of the Balkan Tribological Association. 2010. Vol.16. №2. P. 279–283.
12. Tsai Fu-Chuan, Chang Chao-Ching, Liu Cheng-Liang, Chen Wen-Chang, Jenekhe Samson A. New thiophenelinked conjugated poly(azomethine)s: Theoretical electronic structure, synthesis and properties // Macromolecules. 2005. Vol. 38. №5. P. 1958–1966.
13. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
14. Бартнев Г.М., Френкель Г.М. Физика полимеров / Под ред. д-ра физ.-мат. наук А.М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
15. Шибанов В.П. Жидкокристаллические полимерные системы – от прошлого к настоящему // Высокомолек. соединения. Серия А. 2014. Т. 56. №6. С. 727–762.

Физико-механические свойства металлополимерных систем на основе полипропилена

Physicomechanical properties of metal-polymer systems based on polypropylene

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

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено влияние концентрации наночастиц цветных металлов (алюминия и меди) на такие физико-механические свойства полипропилена, как разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, предел прочности на изгиб, относительное удлинение, теплостойкость, показатель текучести расплава. Определены оптимальные концентрации наночастиц меди и алюминия, при которых достигаются сравнительно высокие значения прочностных показателей. Изучено влияние серной вулканизации на закономерность изменения прочностных свойств.

Ключевые слова: медь, алюминий, полипропилен, разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, относительное удлинение, предел прочности на изгиб

The influence of the concentration of nanoparticles of non-ferrous metals (aluminum and copper) on such physicomechanical properties of polypropylene as ultimate tensile stress, tensile yield strength, bending strength, elongation at break, heat resistance, melt flow rate is considered. The optimal concentrations of copper and aluminum nanoparticles have been determined, at which relatively high values of strength indicators are achieved. The influence of sulfuric vulcanization on the regularity of changes in strength properties has been studied.

Keywords: copper, aluminum, polypropylene, ultimate tensile stress, tensile yield strength, elongation at break, bending strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-36-38

Полипропилен (ПП) относится к числу многотоннажных полиолефинов, благодаря ценному комплексу свойств широко используется для производства различных конструкционных изделий. Кроме того, способность к химической, механо-химической модификации и механическому смешению с различными типами наполнителей, полимеров, пластификаторов открывает перспективную возможность получения на его основе набора композитных материалов с заранее заданными структурой и свойствами [1–3]. Особое место уделяется получению металлополимерных композитных материалов на основе ПП и различных цветных металлов. Интерес к металлополимерным системам обусловлен, прежде всего, возможностью получения на их основе композитов, обладающих хорошими физико-механическими свойствами в сочетании с электропроводящими и антистатическими характеристиками, теплопроводностью и т.д. Однако простого механического смешения будет недостаточно для обеспечения желаемых свойств. Связано это с тем, что неполярные полиолефины плохо совмещаются с полярными компонентами смеси, что в определенной степени приводит к резкому ухудшению свойств. Для реализации проблемы технологической совместимости ПП с металлами представлялось интересным использовать компатибилизатор, представляющий собой химически модифицированный малеиновым ангидридом ПП (ППМА) [4–6]. Использование компатибилизатора, сочетающего в структуре макроцепи ПП боковые звенья малеинового ангидрида (МА), создает благоприятную возможность для обеспечения технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси. Природа этого явления основана на том, что, согласно классическому подходу, «подобное растворяется в подобном», необходимо подбирать модификаторы, способные улучшить смешиваемость разнородных материалов.

Особый интерес вызывают композиты, полученные на основе полипропилена и нанодисперсных металлических наполнителей, которые, в зависимости от соотношения компонентов смеси, существенно влияют на процесс формирования их надмолекулярной структуры и конечных свойств [7–10].

В связи с этим в данной работе основное внимание акцентируется на исследовании влияния металлического наполнителя на структуру и свойства композитов на основе ПП.

Экспериментальная часть

ПП характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 33,0 МПа, прочность на изгиб – 35,0 МПа, относительное удлинение – 130%, теплостойкость по Вика – 160°C, температура плавления – 169°C, плотность – 903 кг/м³, кристалличность – 65%, ПТР равен 3,6 г/10 минут.

Компатибилизатор (ППМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полипропилен – Exxelor PO1020 для полипропилена. Степень прививки МА в составе ПП составляет 5,6% масс.

С целью модификации свойств вышеуказанных полиолефинов в их состав на горячих вальцах при температуре 180°C вводили вначале до 5,0% масс. ППМА, а затем в расплавленную полимерную смесь по частям добавляли наночастицы алюминия (Ал) или меди. Количество металла в составе ПЭВП варьировали в пределах 1, 3, 5, 10, 20, 30% масс.

Размер частиц металла определяли на приборе модели STA RT1600, Linseiz, Германия.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (Ал) с размером наночастиц 60–80 нм и медь с размером наночастиц 100 нм.

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полиолефинов и их нанокомпозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80, прочность на изгиб – по ГОСТ 9550-81.

ПТР полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (Instron, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Температуру плавления оценивали по данным дериватографического анализа системы Паулик, Паулик и Эрдей.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния наночастиц Ал на прочностные характеристики нанокompозитов ПП. Сопоставительный анализ данных, приведенных в этой таблице, показывает, что введение наночастиц Ал в состав ПП приводит к определенному изменению свойств нанокompозитов. Максимальное значение прочностных характеристик при растяжении образцов достигается при 5,0% масс. содержании Ал. Дальнейшее возрастание концентрации Ал приводит к резкому ухудшению свойств. При концентрации Ал 20% масс. и выше нанокompозит становится хрупким и теряет способность к удлинению (образцы 8, 9). Сам факт равенства разрушающего напряжения с пределом текучести при растяжении подтверждает отсутствие у образцов относительного удлинения.

Максимальное значение предела прочности на изгиб наступает при 20% масс. содержании Ал. Надо отметить также и тот факт, что возрастание наночастиц в составе ПП сопровождается тенденцией к некоторому повышению теплостойкости образцов. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что введение компатибилизатора (ППМА) в состав ПП в количестве 2,0% масс. сопровождается заметным улучшением свойств нанокompозитов. В процессе смешения компонентов смеси механизм действия ППМА проявлялся в том, что в результате охлаждения образца линейные макроцепи ПП и компатибилизатора, не содержащие полярные группы МА, участвуют в процессе кристаллизации и формировании кристаллических структурных образований. Согласно общепринятым представлениям, сегменты макроцепи, содержащие звенья МА, в процессе роста кристаллов вытесняются в межсферолитные аморфные образования [11–13]. При введении наночастиц металла процесс роста кристаллических структур ПП сопровождался также вытеснением и наполнителей в межсферолитную область. Таким образом, межсферолитное пространство нанокompозитов представляет собой смесь проходных цепей ПП, наночастиц металла и сегментов ПП, содержащих звенья МА. Иными словами, межсферолитное пространство в рассматриваемом случае представляет собой полярную полимерную область, содержащую наночастицы металла. Исходя из принципа «подобное растворяется в подобном», наночастицы Ал равномерно диспергируются в ограниченном межсферолитном пространстве. При избытке наночастиц подвижность «проходных цепей» в аморфном пространстве ухудшается, что определенным образом сказывается на снижении относительного удлинения нанокompозитов, вплоть до их хрупкого разрушения (образцы 7, 8, 9, 15, 16).

Концентрация наночастиц Ал оказывает влияние и на ПТР нанокompозитов. Так, например, было установлено, что с увеличением концентрации Ал в пределах 0, 1,0, 3,0, 5,0, 10, 15, 20, 30% масс. значение ПТР образцов изменяется в следующей последовательности: 3,6, 4,0, 3,1, 2,5, 1,3, 0,66, 0,12 г/10 минут. Полученные данные позволяют утверждать, что с увеличением концентрации наночастиц Ал наблюдается закономерное снижение текучести

расплава нанокompозитов. Наряду с этим найдено, что температура плавления нанокompозитов практически остается неизменной до 15% масс. содержания Ал и составляет 169°C. При более высокой концентрации наполнителя величина этого показателя повышается всего лишь на 1,0°C и составляет 170°C.

Представлялось интересным рассмотреть влияние серы на изменение физико-механических характеристик нанокompозитов с 5,0 и 10% масс. содержанием Ал (образец 17, 18). Анализируя данные, приведенные в таблице 1, можно заметить, что в целом наблюдается некоторое улучшение свойств нанокompозитов. Обусловлено это обстоятельство тем, что образование редкосетчатой структуры в данном случае стимулирует равномерное диспергирование наночастиц в межсферолитном пространстве. Повышение прочностных характеристик, теплостойкости нанокompозитов и относительного удлинения в сравнении с аналогичными, но несшитыми нанокompозитами (образцы 12, 13) является подтверждением самого факта формирования редкосетчатой пространственной структуры. Повышение прочностных свойств может быть напрямую связано со сшивкой и концентрированием сеточной структуры в межсферолитной области, сопровождающейся в конечном итоге упрочнением этих образцов. Как и следовало ожидать, в результате влияния серы в образцах с 5,0 и 10% масс. содержанием Ал установлено повышение температуры плавления от 169 до 171°C.

В таблице 2 приводятся результаты исследования физико-механических свойств нанокompозитов на основе ПП и меди, концентрация которой варьировали в интервале 1,0–30% масс. Важно было выявить закономерность изменения свойств нанокompозитов и отличительные особенности этих изменений. Сопоставляя данные, приведенные в этой таблице, можно заметить, что с увеличением содержания меди наблюдается возрастание разрушающего напряжения и предела текучести при растяжении с максимумом при 5,0% масс. ее концентрации. Этот максимум достигается и в присутствии ППМА. Аналогичная зависимость была установлена нами и при исследовании нанокompозитов ПП с Ал – содержание наполнителя 5,0% характеризует ту пороговую концентрацию наночастиц металла, при которой полимерный композит достигает своего предельного насыщения.

При 20 и 30% масс. содержании меди образцы 8 и 9 приобретают хрупкость, что сказывается на резком ухудшении прочностных характеристик нанокompозитов. И в данном случае введение компатибилизатора ППМА приводит к заметному улучшению свойств нанокompозитов. Совершенно очевидно, что эффект улучшения свойств достигается за счет хорошей смешиваемости и технологической совместимости металл-полимерных систем.

С целью частичной вулканизации смешиваемых компонентов смеси в качестве сшивающего агента использовали серу. Анализируя приведенные в таблице 2 данные, можно установить, что после серной вулканизации свойства нанокompозитов улучшаются. Выше были даны подробные интерпретации обнаруженным закономерностям, поэтому повторно не будем останавливаться

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПП, ППМА и Ал.

№	Состав композита, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °C	Прочность на изгиб, МПа
1	ПП	34,9	33,0	130	160	35,0
2	ПП + 2ППМА	34,2	32,5	140	160	34,6
3	ПП + 1Ал	35,0	33,4	120	160	37,0
4	ПП + 3Ал	36,2	35,1	65	160	37,7
5	ПП + 5Ал	37,1	36,2	50	162	38,0
6	ПП + 10Ал	34,4	34,0	25	163	39,2
7	ПП + 15Ал	30,3	30,2	10	164	40,5
8	ПП + 20Ал	26,7	26,7	–	165	39,3
9	ПП + 30Ал	25,6	25,6	–	166	38,5
10	ПП + 2ППМА + 1Ал	35,7	34,0	125	160	38,6
11	ПП + 2ППМА + 3Ал	36,9	35,8	85	160	39,2
12	ПП + 2ППМА + 5Ал	38,4	37,7	70	160	40,4
13	ПП + 2ППМА + 10Ал	36,2	35,8	45	162	41,5
14	ПП + 2ППМА + 15Ал	32,6	32,1	25	163	43,2
15	ПП + 2ППМА + 20Ал	29,5	29,1	15	164	43,4
16	ПП + 2ППМА + 30Ал	27,8	27,8	10	165	40,0
17	ПП + 2ППМА + 5Ал + 5С	39,4	38,5	85	162	42,2
18	ПП + 2ППМА + 10Ал + 5С	37,5	37,0	60	164	43,3

С – сера, Ал – алюминий

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП, ПЭМА и меди.

№	Состав композита, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	ПП	34,9	33,0	130	160	35,0
2	ПП + 2ПЭМА	34,2	32,5	140	160	34,6
3	ПП + 1Cu	34,8	33,7	110	160	37,2
4	ПП + 3 Cu	36,0	34,8	60	160	38,0
5	ПП + 5 Cu	37,2	35,9	55	161	38,5
6	ПП + 10 Cu	35,1	34,6	20	162	39,4
7	ПП + 15 Cu	30,0	29,8	10	164	40,0
8	ПП + 20 Cu	26,2	26,2	–	164	39,1
9	ПП + 30 Cu	25,2	25,2	–	165	37,2
10	ПП + 2ППИМА + 1 Cu	35,3	34,3	115	160	38,3
11	ПП + 2ППИМА + 3 Cu	36,2	35,1	80	160	38,5
12	ПП + 2ППИМА + 5 Cu	37,8	37,0	65	160	39,7
13	ПП + 2ППИМА + 10 Cu	36,4	35,6	40	161	40,8
14	ПП + 2ППИМА + 15 Cu	32,0	31,8	25	162	42,5
15	ПП + 2ППИМА + 20 Cu	27,7	27,3	10	164	42,8
16	ПП + 2ППИМА + 30 Cu	27,8	27,5	10	165	40,2
17	ПП + 2ППИМА + 5 Cu + 5C	38,9	38,2	80	163	42,7
18	ПП + 2ППИМА + 10 Cu + 5C	37,8	36,9	55	164	43,6

C – сера, Cu – медь.

на особенностях процесса редкосетчатой вулканизации. Следует, однако, отметить, что, как и в случае введения Ал, использование наночастиц меди также приводит к заметному снижению ПТР образцов. Так, например, если для исходного ПП значение ПТР равно 3,6 г/10 мин., то после вулканизации медьсодержащих нанокомпозитов величина этого показателя в образцах с 5,0 и 10% масс. снижается соответственно до 2,9 и 1,8 г/10 мин. Полученные данные позволяют утверждать, что разработанные металлонаполненные композиты могут перерабатываться как экструзией, так и литьем под давлением.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что сравнительно высокими значениями прочностных характеристик обладают нанокомпозиты с 5,0% масс. содержанием меди и алюминия.

Использование компатибилизатора – ППИМА – позволяет существенным образом улучшить комплекс физико-механических характеристик нанокомпозитов.

Серная вулканизация металлосодержащих полимерных систем в определенной степени снижает хрупкость нанокомпозитов, повышает прочностные и теплофизические свойства.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, С. 32–41.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 232 с.
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера, //Материаловедение, 2019, №1, с. 3–9.
- Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы, 2015, №9–10, с. 29–36.

- Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumano N.B., Mam-madli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal, №4 (4), 2016, p. 60–65.
- Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Косева Н.С., Гаджиева Р.Ш. Физико-механические свойства композитов на основе везувиана и сополимера этилена с бутиленом. // Перспективные материалы, 2019, №3, с. 47–53.
- Kakhramanov N.T., Allakhverdieva Kh.V., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Influence of the aluminum powder concentration on the mechanism and kinetic regularities of the crystallization of composites based on low density polyethylene.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 2020, V. 63, N2, p. 77–83.
- Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных //Материаловедение, 2018, №8, с. 23–28.
- Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. // Пластические массы, 2014, №5–6, с. 7–9.
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. //Материаловедение, 2019, №7, с. 19–22.
- Рудакова Т.А. Евтушенко Ю.М. Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органо-монтмориллонитом. //Все материалы. Энциклопедический справочник, 2018, №8, с.12–16.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов, 2019, №3, с. 37–46.

Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов

Deformable dispersed particles, calculation of compositions and technology for obtaining highly filled polymer composite materials

Ч.Н. НГУЕН, А.А. ПЫХТИН, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

CH.N. NGUYEN, A.A. PIHTIN, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

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

nanocntpolimer@gmail.com

В статье на примере деформирующихся под давлением частиц порошка рисовой соломы (ПРС) рассмотрены основные методы определения максимального содержания дисперсной фазы и проектирование составов полимерных композиционных материалов (ПКМ) с разными типами дисперсной структуры.

Показано, что разные методы определения максимального содержания ПРС в ПКМ позволяют получать данные об упаковке и внутренней пористости частиц ПРС.

Установлено, что дисперсные частицы из ПРС под давлением деформируются, и при давлении ~500 МПа их плотность практически достигает значения истинной плотности вещества (~1,55 г/см³).

Максимальное содержание ПРС с деформируемыми частицами в дисперсных ПКМ может достигать ~95 об.%, что существенно расширяет возможности полимерного материаловедения и позволяет практически решить экологическую проблему использования отходов сельского хозяйства в виде рисовой соломы.

Ключевые слова: порошок рисовой соломы, деформирующийся наполнитель, полимерные композиционные материалы, кривая уплотнения, маслосмкость, метод трех концентраций

The main methods for determining the maximum content of the dispersed phase and designing the compositions of polymer composite materials (PCM) with different types of dispersed structure are considered on the example of rice straw powder (RSP) particles deforming under pressure.

It is shown that different methods for determining the maximum content of RSP in PCM make it possible to obtain data on the packing and internal porosity of RSP particles.

It has been established that dispersed RSP particles deform under pressure, and at a pressure of ~500 MPa their density almost reaches the value of the true density of the substance (~1.55 g/cm³).

The maximum content of RSP with deformable particles in dispersed PCM can reach ~95 vol.%, which significantly expands the possibilities of polymer materials science and makes it possible to practically solve the environmental problem of using agricultural waste in the form of rice straw.

Keywords: rice straw powder, deformable filler, polymer composite materials, compaction curve, oil absorption, three-concentration method

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-39-44

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) наиболее широко применяются для получения изделий, деталей и элементов конструкций в автомобильной, авиационной, судостроительной, медицинской, машиностроительной и других отраслях.

В качестве наполнителей для создания ДНПКМ полимеров можно использовать практически все материалы после придания им заданной формы, размеров и структуры. Порошковые дисперсные наполнители для ДНПКМ характеризуются различной природой, формой, размером, удельной поверхностью и пористостью частиц, а также комплексом физико-химических, физико-механических, тепло- и электрофизических и других специальных характеристик [1].

Важной характеристикой для создания ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (разбавленная – РС, низко-наполненная – ННС, средне-наполненная – СНС и высоконаполненная – ВНС) является максимальная упаковка дисперсных частиц (коэффициент упаковки – $k_{уп}$) и их максимальная доля наполнителя в ДНПКМ (параметр φ_m). Упаковка частиц и их φ_m зависит от формы, размера, модуля упругости и способности к деформации [2].

Классификация ДНПКМ по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) была проведена по значению обобщенного параметра Θ (доля полимерной матрицы для формирования прослоек между

дисперсными частицами наполнителя, об.д.), который можно рассчитать только при известных значениях параметра φ_m для реального наполнителя.

Параметр φ_m для дисперсных наполнителей определяют по известным методикам, и его значение учитывает форму, размер, состояние поверхности и упаковку частиц в объеме [3].

При создании ДНПКМ можно использовать жесткие (высокомодульные) непористые наполнители, которые не изменяют своих геометрических размеров (не деформируются) в технологических процессах формования под давлением, и для них параметр φ_m достигает своего предела, который можно определить экспериментально по значению насыпной плотности, кривой уплотнения или маслосмкости [3].

Построение структуры ДНПКМ для таких систем характеризуется критической точкой – максимальное содержание наполнителя в данной полимерной матрице (параметр φ_m), от которой можно построить любую дисперсную структуру при уменьшении содержания дисперсного наполнителя (φ_n) практически до минимального значения (φ_{min}) в интервале $\varphi_{min} \leq \varphi_n \leq \varphi_m$.

Для наполнителей с низким модулем упругости, способных деформироваться под давлением при разных температурах в технологическом процессе формования, параметр φ_m зависит от давления,

а частицы способны изменять свою форму, размеры, пористость, и при этом параметр $\varphi_m \rightarrow 1,0$ об.д. [3]. Известно, что параметр φ_m с уменьшением размера частиц от 50 мкм (крупные частицы) до 100 нм (наночастицы) снижается с $\sim 0,64$ до $\sim 0,20$ об.д., а с изменением формы частиц от шара (коэффициент формы $k_e = 2,5$) до эллипса с отношением $l/d = 10$ ($k_e \approx 6$) – с $\sim 0,64$ до $\sim 0,40$ об. д..

Однако это условие не выполняется для ДНПКМ с деформируемыми частицами, у которых параметр φ_m зависит от давления и их деформации под давлением.

Частицы деформирующегося наполнителя существенно расширяют возможности при создании ДНПКМ, причем содержание дисперсного наполнителя может достигать 90–95 об.%.

Наибольшее распространение для создания ДНПКМ получили частицы резиновой крошки, древесины и т.д., которые деформируются под давлением.

В настоящее время во Вьетнаме отходы сельскохозяйственного производства в виде рисовой соломы загрязняют окружающую среду, а ее сжигание можно считать неэффективным. Основная экологическая задача – как превратить отходы в целевой продукт, снизить нагрузку на природу и добиться прибыли для фермеров – является весьма актуальной для решения проблем сельского производства и использования отходов [4–7].

Анализ проблемы утилизации отходов в виде соломы разной природы показал, что наиболее рациональным является получение органических дисперсных порошков с последующим их использованием для получения полимерных композиционных материалов, мульчирования почвы, добавок в кормовые смеси и т.д.

На первом этапе работы была усовершенствована конструкция ножевой дробилки по измельчению рисовой соломы [8], а также технология получения органических порошков разной дисперсности из отходов сельского хозяйства [9, 10].

Для измельчения рисовой соломы использовали установку марки FQ30 (компания «Туан Ту», Вьетнам), основные параметры которой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры измельчительной установки марки FQ30.

Параметры	Единица измерения	Значения
Мощность двигателя	кВт	3
Рабочее напряжение	В	220
Число оборотов ротора	об/мин	2800
Габаритные размеры	мм	750×450×1060
Масса	кг	60
Диаметр сит	мм	2; 5; 10
Производительность	кг/ч	50

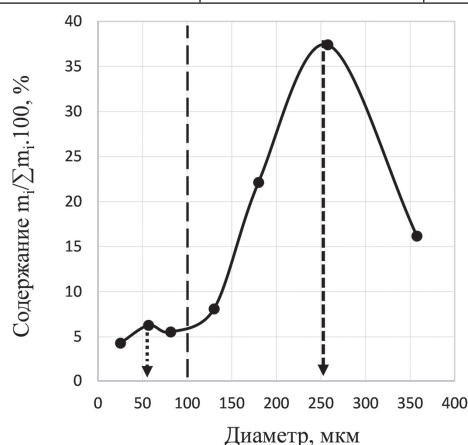


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц исходной фракции ПРС по размерам.

Процесс получения дисперсных органических порошков из соломы разной природы включает две основные стадии:

- первая стадия – сушка соломы при температуре окружающей среды 30–40°C;
- вторая стадия – измельчение соломы на установке марки FQ30 до заданного размера дисперсных частиц.

Для изменения размера частиц специально регулируют расстояние между режущими ножами и устанавливают сита с разными размерами ячеек.

В данной статье для исследования использовали порошок из рисовой соломы (ПРС), полученный с помощью сита размером ~ 2 мм.

На установке для измельчения была получена из рисовой соломы исходная фракция с бимодальным распределением частиц по фракциям: фракция со средним диаметром ~ 50 мкм и с 250 мкм (рис. 1).

Методом рассева (ГОСТ 24236-80) на стандартных ситах получали отдельные фракции ПРС с разными диаметрами частиц: крупные с диаметром $100 \text{ мкм} \leq d \leq 350 \text{ мкм}$ и макрочастицы с диаметром менее 50 мкм и 100 мкм.

Исходную фракцию ПРС с помощью сит разделили на три основные фракции:

- крупные частицы – фракция с диаметром $200 \leq d \leq 315 \text{ мкм}$ и $d_{cp} = 260 \text{ мкм}$;
- крупные частицы – фракция с диаметром $100 \leq d \leq 160 \text{ мкм}$ и $d_{cp} = 130 \text{ мкм}$;
- макрочастицы – фракция с диаметром $d \leq 100 \text{ мкм}$ и $d_{cp} \approx 50 \text{ мкм}$.

Из фракции ПРС с диаметром частиц менее 100 мкм выделили с помощью набора сит фракцию с минимальным размером частиц с $d \leq 63 \text{ мкм}$ и $d_{cp} \approx 50 \text{ мкм}$.

Размеры частиц ПРС для фракции с диаметром менее 63 мкм определяли методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для фракции с $d_{cp} < 100 \text{ мкм}$ и $d_{cp} < 63 \text{ мкм}$.

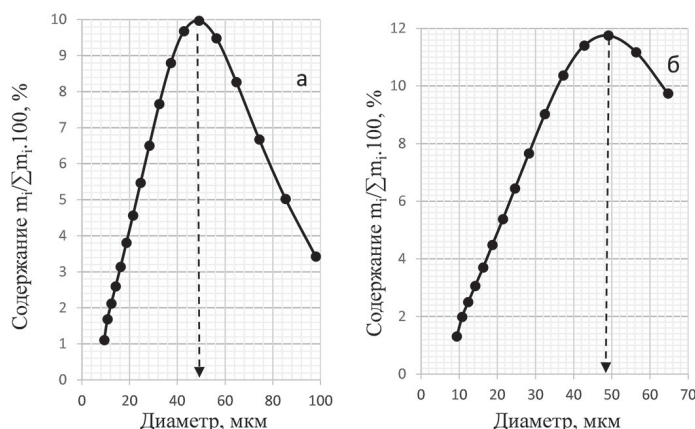


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц ПРС по размерам для фракций $d < 100 \text{ мкм}$ (а) и $d < 63 \text{ мкм}$ (б).

На установке марки FQ30 удается получить частицы ПРС размером до ~ 2 –3 мкм, однако содержание этих фракций не превышает $\sim 1\%$.

Для построения структуры ДНПКМ с частицами ПРС определяли их основные характеристики различными методами.

По химическому составу ПРС и плотности отдельных элементов можно рассчитать истинную плотность вещества рисовой соломы (РС).

РС содержит: 49,06 масс.% целлюлозы с плотностью $\rho_{ц} = 1,5 \text{ г/см}^3$; 21,54 масс.% лигнина с плотностью $\rho_{л} = 1,3 \text{ г/см}^3$; 14,63 масс.% гемицеллюлозы с плотностью $\rho_{гц} = 1,52 \text{ г/см}^3$ и 14,76 масс.% диоксида кремния с плотностью $\rho_{SiO_2} = 2,65 \text{ г/см}^3$. Расчетное значение истинной плотности частиц РС составляет – $\rho_{PC} = 1,55 \text{ г/см}^3$. Однако следует учитывать, что полученные частицы ПРС характеризуются внутренней (открытой и закрытой) пористостью ($P_{вн}$).

Значение параметра φ_m для всех фракций ПРС определяли четырьмя основными методами [9]:

- по насыпной плотности (ГОСТ 8735-88) $\varphi_m = \rho_{нас} / \rho_{PC}$;
- по маслосемкости [ГОСТ 21119.8-75];
- по пористости ДНПКМ на основе термопластичной матрицы (метод трех концентраций);
- по кривой уплотнения ПРС под давлением.

В таблице 2 приведены значения параметра φ_m и общей пористости частиц ($P_{общ}$) в объеме для ПРС разных фракций, которые определяли по насыпной плотности ($\rho_{нас}$) и плотности рисовой соломы $\rho_{PC} = 1,55 \text{ г/см}^3$. В этом случае насыпная плотность учитывает внутреннюю пористость частиц ($P_{вн}$) рисовой соломы.

Маслосемкость (X) ПРС определяли с использованием ГОСТ 21119.8-75 (ИСО 787-5-80), а в качестве критерия – получение шара из частиц при добавлении льняного масла к пробе ПРС [9]. Льняное масло хорошо смачивает ПРС и проникает во внутренние поры частиц.

Таблица 2. Значение параметра φ_m и $L_{\text{общ}}$ для ПРС разных фракций по насыпной плотности.

Фракция ПРС с диаметром частиц $d_{\text{ср}}$, мкм	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	φ_m , об.д.	$L_{\text{общ}}$, %
50	0,24	0,16	84
130	0,22	0,14	86
260	0,28	0,18	82
Исходная фракция, 250	0,3	0,2	80

По полученным данным определяют объемный расход льняного масла (V_m) на навеску дисперсного наполнителя (m_n) и рассчитывают маслосемоткость [11] в граммах на 100 г дисперсного наполнителя по формуле:

$$X = \frac{\rho_m \cdot V_m}{m_n} \cdot 100, \quad (1)$$

где ρ_m – плотность льняного масла – 0,98 г/см³.

Значение параметра φ_m для ПРС в массовых и объемных единицах рассчитывали по экспериментальным данным по маслосемоткости [11] как:

$$\varphi_m = \frac{100}{X+100} [\text{масс. д}] \quad (2)$$

$$X = \frac{\rho_m \cdot V_m}{m_n} \cdot 100, \quad (3)$$

В таблице 3 приведены значения параметра φ_m для ПРС по маслосемоткости.

В данной работе для определения параметра φ_m для ПРС в качестве рабочей жидкости использовали также 40% водную дисперсию ПВА (Kiilto Profi D2, Россия), которая моделировала получение ДНПКМ на основе клея ПВА (таблица 3).

Для создания ДНПКМ с частицами ПРС необходимо иметь данные о параметре φ_m при использовании термопластичной полимерной матрицы, полученные методом трех концентраций по пористости композиционного материала.

В качестве полимерной матрицы выбрали сополимер на основе этилена и винилацетата (СЭВА) – Сэвилен марки 11306-75. Смешение исходных компонентов (Сэвилен + ПРС) проводили на вальцах при температуре 125°C, зазоре 2–3 мм и времени смешения 5 мин. Получены ДНПКМ с тремя разными концентрациями ПРС для частиц всех исследованных фракций, для которых пикнометрическим методом были определены значения плотности и рассчитана пористость.

На рис. 3 представлены результаты по определению параметра φ_m для ДНПКМ на основе ПРС и Сэвилена марки 11306-75 методом трех концентраций.

Для крупных частиц ПРС с диаметром 130 и 260 мкм параметр φ_m равен ~0,45 об.д., а для фракции с меньшим диаметром ~50 мкм, в исходной фракции наблюдается небольшое снижение φ_m – до 0,36 об.д. Превышение максимальных концентраций ПРС в ДНПКМ приводит к формированию пористой структуры ДНПКМ, как показано на рис. 3.

При получении на вальцах ДНПКМ с частицами ПРС расплав высоковязкой полимерной матрицы Сэвилена марки 11306-75 практически не проникает в поры внутренней структуры частиц, и в этом случае можно считать, что композиционный материал характеризуется внутренней пористой структурой, образованной порами самих дисперсных частиц.

При создании и для расчета составов ДНПКМ с деформируемыми частицами необходимо изучить кинетику уплотнения ПРС под давлением. Для пористых частиц ПРС изучали процесс уплотнения под давлением (P) на универсальной разрывной машине УМ-5А в режиме сжатия в глухой цилиндрической форме. Давление варьировали в пределах от 0,1 до 500 МПа, фиксировали высоту (h) заданной навески частиц в форме и рассчитывали изменение объема ($V_{\text{ПРС}}$), а также плотность (ρ_i) при известной массе ($m_{\text{ПРС}}$) от давления.

На рис. 4 приведена зависимость плотности ПРС и параметра φ_{mi} ($\rho_i/\rho_{\text{РС}}$) для исходной фракции от давления уплотнения. В этом случае для расчета правомерно использовать истинную плотность частиц рисовой соломы, так как в процессе уплотнения под давлением происходит деформирование частиц, и их $L_{\text{вн}} \rightarrow 0$, а плотность достигает своего максимального значения $\rho_{\text{РС}} \rightarrow 1,55$ г/см³.

Частицы ПРС под давлением уплотняются от значения насыпной плотности 0,3 г/см³ до практически истинной плотности рисовой соломы 1,55 г/см³. Так, при возрастании давления от 0,1 до 500 МПа плотность частиц ПРС увеличивается с 0,3 до 1,49 г/см³ (~5 раз), при этом остаточная пористость не превышает ~5%.

На кривой кинетики уплотнения пористых частиц ПРС под давлением можно выделить три характерных участка:

- участок I (начальный) – уплотнение при низких давлениях до $P \approx 20$ МПа – разрушение арочных структур и агрегатов (параметр $\varphi_{mi} \approx 0,45$ об. д.);

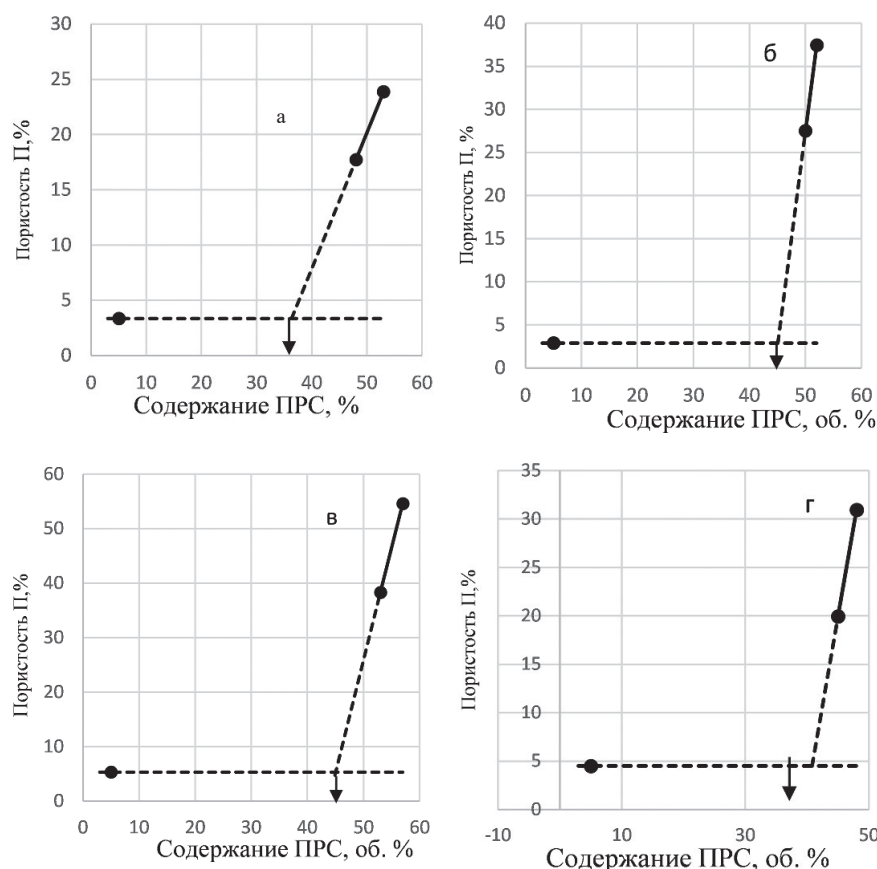


Рис. 3. Зависимость пористости (P) ДНПКМ на основе ПРС и Сэвилена 11306-75 от содержания ПРС для фракций с разными диаметрами частиц: а – 50 мкм, б – 130 мкм, в – 260 мкм и г – исходная фракция $d_{\text{ср}} = 250$ мкм.

- участок II (переходный) – уплотнение частиц ПРС при давлении от 20 до 125 МПа – деформация пористых частиц, уменьшение свободного объема между частицами;

- участок III (конечный) – уплотнение частиц ПРС под высоким давлением более 125 МПа (до 500 МПа) – деформация частиц и уплотнение за счет уменьшения внутренней пористости частиц до $P_{вн} \rightarrow 0$.

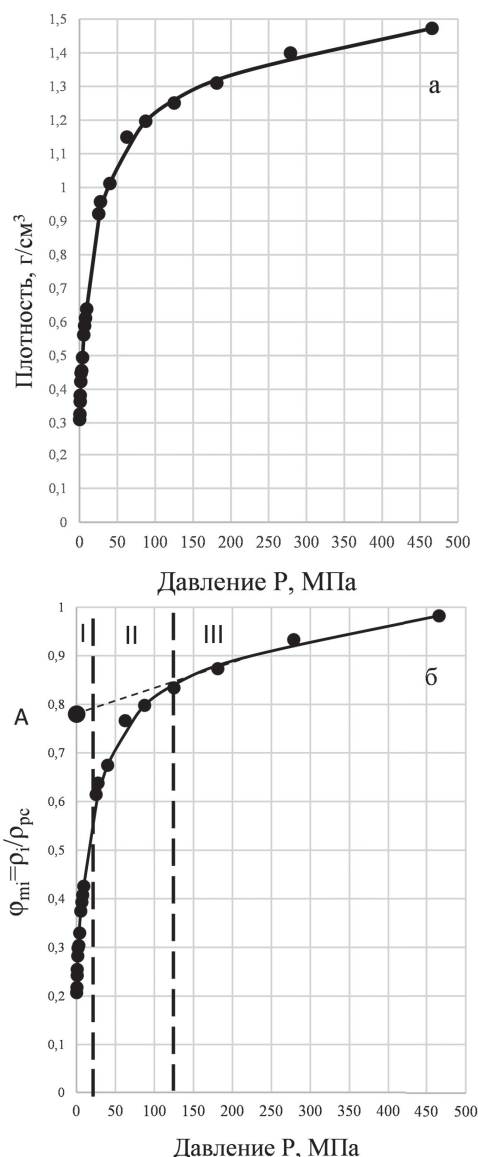


Рис. 4. Зависимость плотности ρ_i (а) и параметра $\phi_{mf} = \rho_i/\rho_{рс}$ (б) для ПРС исходной фракции от давления уплотнения. Расстояние от точки А до точки I в оси ординат – значения внутренней пористости. $P_{вн} \approx 22$ об. %.

Кинетику уплотнения ПРС под давлением (параметр ϕ_{mf}) для исходной фракции можно описать как:

$$\phi_{mf} = 0,26P^{0,24} \text{ об.д.} \quad (4)$$

На начальном участке I при повышении давления до ~20 МПа значение плотности увеличивается от насыпной (0,3 г/см³) до 0,6 г/см³, и при этом давлении фиксируют параметр ϕ_{mf} для частиц ПРС, рассматривая их как недеформирующиеся под давлением.

При повышении давления от 20 до 125 МПа (участок II) плотность ПРС и ϕ_{mf} возрастает ~ в 2 раза (с 0,60 до 1,25 г/см³,

ϕ_{mf} – с 0,45 до 0,82 об.д.). На этом участке частицы начинают деформироваться и уплотняться, сохраняя свою внутреннюю пористость.

С увеличением давления со 125 до 500 МПа (участок III) плотность ПРС и ϕ_{mf} увеличивается в ~1,2 раза (с 1,25 до 1,49 г/см³, ϕ_{mf} – с 0,82 до 0,95 об.д.), а уплотнение происходит в результате уменьшения внутренней пористости частиц ПРС ($P_{вн} \rightarrow 0$).

Экстраполируя участок III кривой уплотнения ПРС на ось ординат можно оценить значение внутренней пористости частиц – $P_{вн} \sim 20\text{--}25\%$. Остаточная пористость частиц ПРС при 500 МПа составляет не более ~5%.

Таким образом, внутренняя пористость частиц ПРС составляет 20–25%, а плотность пористых частиц из рисовой соломы соответственно ~1,1 г/см³.

Экспериментально установлено, что в воде крупные частицы ПРС плавают, а мелкие частицы тонут, вероятно, это связано с разрушением закрытых пор у мелких частиц.

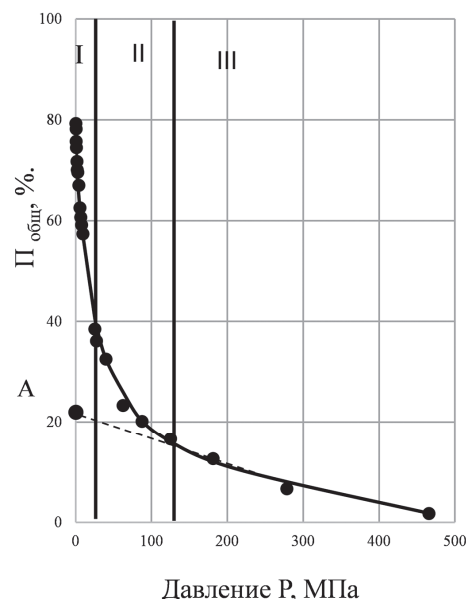


Рис. 5. Зависимость общей пористости ($\Pi_{общ}$) для исходной фракции ПРС от давления уплотнения. Расстояние от точки А до начала оси ординат – значения внутренней пористости. $P_{вн} \approx 22$ об. %.

При уплотнении частиц ПРС под давлением изменяется общая, внешняя и внутренняя пористость структуры (рис. 5), причем внешняя пористость для монолитного ДНПКМ заполняется только высоковязким полимерным связующим (матрицей), а внутренняя и внешняя – низковязкими олигомерами, растворами, полимерными дисперсиями и т.д.

Зависимость пористости ПРС при уплотнении под давлением для исходной фракции можно описать как:

$$\Pi_{общ.} = 100 - 26,3 \cdot P^{0,24} \% \quad (5)$$

Кинетику процесса уплотнения ПРС под давлением изучали для частиц разных размеров.

На рис. 6 приведены зависимости плотности (а), параметра $\phi_{mf} = \rho_i/\rho_{рс}$ (б) и общей пористости (в) для частиц ПРС с разным средним диаметром фракций от давления уплотнения.

Следует отметить, что фракции 2 и 3 с диаметром частиц 130–260 мкм уплотняются практически одинаково, и отличие (~20%) наблюдается только для фракции с диаметром менее ~50 мкм (кривая I).

Таблица 3. Значение параметра ϕ_{mf} для ПРС разных фракций, определенное по различным методикам.

п/п	Средний диаметр частиц ПРС, мкм	Значение параметра ϕ_{mf} (об.д.) для ПРС, определенное разными методами				
		по $\rho_{нас}$	по кривой уплотнения	по трем концентрациям	по маслосемкости	По дисперсии ПВА
1	50	0,16	0,35	0,36	0,28	0,25
2	130	0,14	0,4	0,45	0,29	0,26
3	260	0,18	0,50	0,45	0,29	0,28
4	250 (исходная фракция)	0,2	0,42	0,41	0,29	0,26
Общая пористость, %		80–86	50–65	55–64	71–72	72–75

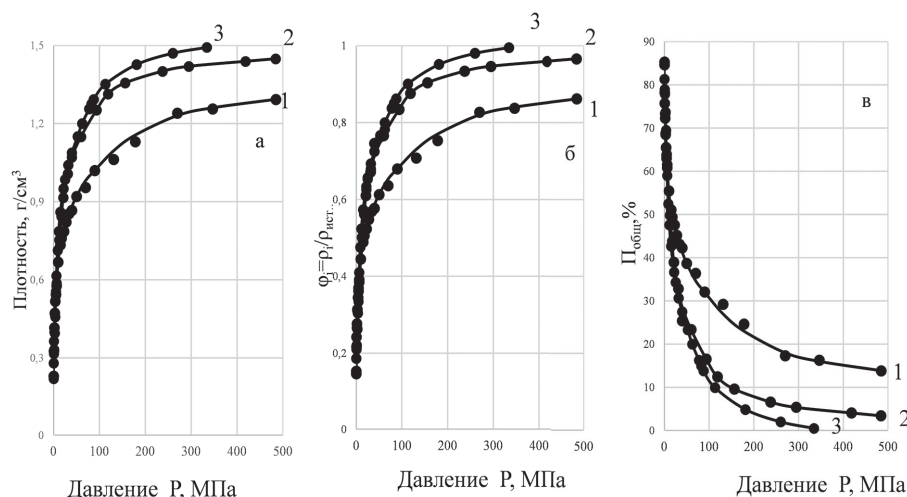


Рис. 6. Зависимость плотности (а), параметра $\phi_{mi} = \rho_i / \rho_{ист}$ (б) и общей пористости $P_{общ.}$ (в) для ПРС от давления уплотнения для частиц с разным диаметром: 1 – 50 мкм, 2 – 130 мкм и 3 – 260 мкм.

Ранее было установлено [3], что с уменьшением размера частиц процесс их уплотнения под давлением ухудшается, и параметр ϕ_m снижается с 0,64 об.д. для крупных частиц до 0,255 об.д. – для наночастиц.

Процесс уплотнения ПРС с разным размером частиц можно описать по изменению параметра ϕ_m и общей пористости ($P_{общ.}$) в зависимости от давления:

- для крупных частиц с диаметром 130 и 260 мкм –

$$\phi_{mi} = 0,26P^{0,24} \text{ об.д.} \quad (6)$$

$$P_{общ.} = 100 - 25,5 \cdot P^{0,26} \% \quad (7)$$

- для макрочастиц с диаметром 50 мкм –

$$\phi_{mi} = 0,271P^{0,2} \text{ об.д.} \quad (8)$$

$$P_{общ.} = 100 - 27,1 \cdot P^{0,2} \% \quad (9)$$

В сводной таблице 3 приведены обобщенные данные по определению параметра ϕ_m и общей пористости ($P_{общ.}$) для ПРС с частицами разных размеров.

Представленные в таблице 3 результаты по определению параметра ϕ_m и общей пористости для ПРС с разным размером пористых деформирующихся частиц разными методами существенно различаются. Это связано с наличием внутренней пористости частиц ($P_{вн.}$), геометрией и структурой их поверхности, что в разной степени учитывается тем или иным методом испытания.

По данным таблицы 3 значение внутренней пористости частиц в зависимости от их размера можно оценить, и $P_{вн.}$ составляет ~5–22%, что коррелирует с данными, полученными по кривой уплотнения для крупных частиц – $P_{вн.} \approx 20\%$.

Анализ методов показал, что метод определения параметра ϕ_m по насыпной плотности для пористых частиц ПРС использовать нецелесообразно. Наиболее эффективными методами являются уплотнение под давлением и три концентрации.

Для построения структуры ДНПКМ с использованием олигомеров, способных проникать в пористую структуру дисперсных частиц ПРС, следует использовать метод маслосемкости или олигомеросемкости и т.д.

Универсальным методом для построения структур ДНПКМ с деформирующимися частицами наполнителя можно считать кривую уплотнения дисперсных порошков под давлением, по которой можно определить начальное значение параметра ϕ_m (при $P \approx 20$ МПа) и оценить внутреннюю пористость ($P_{вн.}$) дисперсных частиц ПРС.

В этом случае с использованием кривой уплотнения можно проектировать составы ДНПКМ (до $\phi_n \leq \phi_m$) с разными типами дисперсной структуры (РС, ННС, СНС, ВНС) при параметре ϕ_m для недеформирующихся пористых частиц ПРС (P до 20 МПа) и формировать изделия при достаточно небольших давлениях.

Расчет составов ДНПКМ на основе ПРС с $\phi_m \approx 0,45$ об.д. и разными типами дисперсной структуры на основе высоковязкой термопластичной полимерной матрицы приведены в таблице 4.

Содержание дисперсной фазы ПРС в ДНПКМ с разными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) рассчитывали как:

$$\phi_{прс} = (1 - \theta) \phi_m \quad (10)$$

где θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между дисперсными частицами наполнителя, об.д.

Для проектирования составов ДНПКМ с пористыми частицами ПРС на основе олигомерных низковязких связующих (матриц) следует учитывать расход олигомера на заполнение внутренней пористой структуры частиц ($P_{вн.}$).

При больших давлениях пористые частицы ПРС начинают деформироваться, и параметр ϕ_{mi} зависит от давления формирования – $\phi_{mi} = f(P)$, и все монолитные высоконаполненные составы ДНПКМ можно получить только с учетом давления, согласно кривой уплотнения.

Монолитные составы ДНПКМ со структурой типа ВНС определяют по кривой уплотнения – $\phi_{mi} = f(P \geq 20 \text{ МПа})$, где под кривой – содержание дисперсной фазы деформирующегося пористого наполнителя (ϕ_{mi}), а над кривой – содержание (ϕ_n) полимерной матрицы (связующего).

Таблица 4. Тип дисперсной структуры и составы ДНПКМ с недеформируемыми частицами ПРС при $\phi_m \approx 0,45$ об.д.

№ п/п	Тип структуры	Обобщенный параметр θ , об.д.	Содержание ПРС ($\phi_{прс}$), об. д.
1	РС	< 0,90	< 0,05
2	ННС	0,9–0,75	0,05–0,11
3	СНС-1	0,75–0,45	0,11–0,25
4	СНС-1	0,6	0,18
5	СНС-2	0,45–0,20	0,25–0,36
6	ВНС	0,20–0,0	0,36–0,45

Максимально возможное содержание дисперсного деформирующегося пористого наполнителя ПРС может достигать ~95 об.%, однако в этом случае давление формирования достигает ~500 МПа, что на практике трудно достижимо в технологических процессах переработки и ограничено конструкцией прессов.

Как видно из приведенных результатов, деформирование дисперсных частиц ПРС под давлением существенно расширяет возможности получения высоконаполненных ДНПКМ с комплексом новых свойств.

По предлагаемому алгоритму аналогичные структуры композиционных материалов можно получать на различных матрицах (полимер, металл, керамика) с деформируемыми пористыми или непористыми частицами наполнителей другой природы.

Заключение

1. В работе представлено сравнение методов определения максимальной доли частиц ПРС в ДНПКМ в различных условиях.

2. Показано, что наиболее эффективными методами являются уплотнение под давлением и определение максимальной доли частиц ПРС в ДНПКМ по трем концентрациям.

3. Определены значения внутренней пористости частиц ПРС ($P_{вн.}$ составляет ~5–22%) и установлена зависимость данного параметра от их размера.

4. Показано, что дисперсные частицы из ПРС под давлением деформируются при давлении ~500 МПа, и их плотность практически достигает значения истинной плотности вещества (~1,55 г/см³).

5. Экспериментально установлено, что максимальное содержание деформируемых частиц ПРС в дисперсных ПКМ может достигать до ~95 об.%, что существенно расширяет возможности полимерного материаловедения и позволяет практически решить экологическую проблему использования отходов сельского в виде рисовой соломы.

Литература

1. Polymer Science – Series D Volume 13, Issue 2, 1 April 2020, Pages 169–171. The Structure and Calculation of Compositions of Disperse-Filled Polymer Adhesives and Sealants in Mass and Volume Units(Article) Simonov-Emel'yanov, I.D. MIREA Russian Technological University, Moscow, 119454, Russian Federation/
2. Polymer Science – Series D Volume 13, Issue 3, 1 July 2020, Pages 265–269. Classification of Disperse-Filled Polymer Composite Materials on the Basis of Lattice Type and Structure Principle(Article). Simonov-Emel'yanov, I.D. MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454, Russian Federation
3. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. том 15, №1 2020 С. 62–66. DOI: 10.32362/2401-6593-2020-15-1-62-66.
4. Лам Т.В., Хунг Н.С., Зиен В.К., Булгаков Б.И., Баженова С.И., Александрова О.В. / Геополимерный бетон с использованием многотоннажных техногенных отходов // Строительство: наука и образование. Том 11. №3. С.17–37.
5. Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. / Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // Проблемы региональной экологии. 2019. №7, С. 5–11.
6. Логинов С.В., Масалевич А.И., Мешков С.А., Миславский Б.В. / Обзор способов и оборудования для утилизации отходов растениеводства. реализация низкотемпературного пиролиза и газификации в пилотной и мобильной установках // Известия СПбГТИ(ТУ) №55(81) 2020. С. 75–84
7. Горбунов Г.И., Расулов О.Р. / Проблемы рациональной утилизации рисовой соломы // Вестник МГСУ. №7. 2013. С. 106–113.
8. [Интернет-ресурс] Дробилка для соломы, сухое приготовление FQ30// <https://khomay.vn/may-nghien-rom-ra-fq30> [перевод с вьетнамского на русский].
9. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. / Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020, том 54, №6, С. 1–7. DOI:10.31857/S0040357120060214.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. / Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами // Материаловедение. 2020, №6, С. 37–44. DOI: 10.310-44/1684-579X-2020-0-6-37-44/
11. ГОСТ 21119.8-75. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслосемкости. Дата введения 1977-01-01.

Аналитическая форма усреднения операторов по конформациям отдельной мономерной единицы макромолекулы

Analytical form of averaging operators over conformations of an individual monomeric unit of a macromolecule

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА, С.В. ВНУКОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, N.S. KAMALOVA, N.YU.EVSIKOVA, S.V. VNUKOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье в рамках конформационного подхода представлена задача об усреднении квадрата векторных величин сложных полимеров, основанного на определении средних значений квадрата дипольного момента для μ -ой мономерной единицы цепи и последующим усреднением по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы.

Ключевые слова: конформационный подход, поворотной-изомерная модель, макромолекула, мономерная единица

The paper presents the problem of averaging the squared vector quantities of complex polymers, based on the determination of the average values of the dipole moment squared for the μ -th monomer unit of the chain and the subsequent averaging over possible conformations within the whole macromolecule within the framework of the conformational approach.

Keywords: conformational approach, rotational isomeric model, macromolecule, monomeric unit

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-45-46

Универсальность конформационного подхода отмечается в ряде монографий [1–5] и научных статей [6–10], посвященных изучению влиянию геометрии макромолекул на их реологические и поляризационные свойства. Воздействие внешних факторов, рассматриваемых в вышеперечисленных работах, весьма разнообразно (от внутримолекулярных конформационных переходов [6, 11] до изменения архитектуры макромолекулы во время полимеризации [12–15]). При изучении диэлектрических свойств органосилоксанов и природного полимера (древесины) [16–17] нами обнаружено, что при температурном сканировании этих полимеров создаваемое неоднородное температурное поле порождает электрическое поле термического происхождения, в котором происходит ориентационная поляризация зарядовых кинетических фрагментов макромолекулы [18–24].

В отличие от работы [21], где решалась задача о поверхностной плотности связанных зарядов, и она сводилась к усреднению произведений матриц внутренних вращений в пределах только первой мономерной единицы, мы будем рассматривать обобщение матричного метода усреднения произведения нескольких тензорных величин [25] на случай различных валентных связей в пределах сложной мономерной единицы.

Если рассматривать поворотной-изомерную модель, то конформационная статистическая сумма одной мономерной единицы, которая содержит N узлов и, соответственно, $N - 1$ связей, будет иметь вид:

$$Z_1 = \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} \prod_{i=2}^{N-1} g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}), \quad (1)$$

а статистический вес i -ой связи:

$$g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}) \equiv g_{\alpha\beta}^{(i)} = \exp\left(-\frac{1}{kT} u(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)})\right) \quad (2)$$

В выражении (2) $u(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)})$ есть потенциальная энергия взаимодействия двух валентных связей. В нашем случае:

$$\varphi_i^{(\beta)} = \{\varphi_i^{(1)}, \varphi_i^{(2)}, \dots, \varphi_i^{(v)}\} \quad (3)$$

представляет собой торсионные углы, которые соответствуют учитываемым в модели конформациям $\alpha_i = \{1, 2, \dots, v\}$ для i -ой ва-

лентной связи. Для каждой i -ой связи $g_{\alpha\beta}^{(i)}$ можно представить как элемент некоторой матрицы:

$$G^{(i)}(v) = \begin{pmatrix} g_{11}^{(i)} & \cdots & g_{1v}^{(i)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{v1}^{(i)} & \cdots & g_{vv}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Отметим, что выражение (4) справедливо для случая $i = 2$ и $i = N - 1$, т.е. когда поворотные изомеры конечных связей не определены, поэтому мы налагаем условие цикличности:

$$\varphi_1^{(\alpha_1)} = \varphi_{N-1}^{(\alpha_{N-1})}.$$

Иными словами, если мономерная единица находится внутри макромолекулы, то угол $\varphi_1^{(\alpha_1)}$ принимает те же значения с теми же вероятностями, что и угол $\varphi_{N-1}^{(\alpha_{N-1})}$.

Тогда статистическая сумма отдельной мономерной единицы принимает вид:

$$Z_1 = \sum_{i=1}^v \cdots \sum_{i_v=1}^v \hat{G}^1(v), \quad (5)$$

$$\text{где } \hat{G}^1(v) = \prod_{i=2}^{N-1} G^{(i)}(v). \quad (6)$$

Суммирование в выражении (5) проводится по всем элементам матрицы $\hat{G}^1(v)$.

Такое суммирование можно провести, умножая слева на строчную матрицу $J^* = [1 \ 0 \ \cdots \ 0]$ порядка v и справа на столбцовую

матрицу $J = \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}$ порядка v , в результате получим:

$$Z_1 = J^* \hat{G}^1(v) J \quad (7)$$

Определим далее среднюю величину произведения матриц вращения (определение матрицы вращения см. например в [25]) следующим образом:

$$\langle \prod_{k=j+1}^i T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} \prod_{i=2}^j g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}) \prod_{k=j+1}^i T_k(\varphi_{k-1}) g(\varphi_{k-1}^{(\alpha)}, \varphi_k^{(\beta)}) \prod_{l=i+1}^{N-1} g(\varphi_{l-1}^{(\alpha)}, \varphi_l^{(\beta)}) \quad (8)$$

Выражение (8) представим в матричном виде, аналогично выражению (7), для чего введем гиперматрицу порядка v для K -связи мономерной единицы. Элементами этой матрицы будут являться матрицы третьего порядка, вычисленные для всевозможных углов φ_{K-1} :

$$\tau_K = \begin{pmatrix} T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) \end{pmatrix} \quad (9)$$

Произведение матриц τ_K и $G^{(K)}(v)$ примет вид:

$$Q_K = \tau_K G^{(K)}(v) = \begin{pmatrix} T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) g_{11}^{(K)} & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) g_{1v}^{(K)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) g_{v1}^{(K)} & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) g_{vv}^{(K)} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Тогда для средней величины произведения матриц вращения имеем:

$$\langle \prod_{k=j+1}^{N-1} T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} [\hat{G}(1, j) \hat{Q}(j+1, i) \hat{G}(i+1, N-1)], \quad (11)$$

$$\text{Где } \hat{G}^1(l, k) = \prod_{i=l}^k G^i(v), \quad \hat{Q}(l, k) = \prod_{i=l}^k Q_i \quad (12)$$

Если рассмотреть частный случай ($j = 1$ и $i = N - 1$) для матрицы, определяющей параметры спирали (см. формулу (6) работы [3]) Ψ и Ω , то получим:

$$\langle \prod_{k=j+1}^{N-1} T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} J^1 * \hat{Q}(1, N-1) J^1 \quad (13)$$

где $J^1 = [E \ 0 \cdots 0]$ – строчная матрица, E – единичная матрица третьего порядка, а нули – нулевые матрицы третьего порядка,

$J^1 = \begin{bmatrix} E1 \\ \vdots \\ E1 \end{bmatrix}$ – столбцовая матрица.

Таким образом, предложенный подход усреднения квадрата векторных величин сложных полимеров основывается на определении средних значений $\langle r_{\mu} \rangle$ [21, 24] для μ -ой мономерной единицы цепи и последующим усреднением по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы. В силу тождественности отдельных мономерных единиц усреднения в настоящей работе приводятся решения в аналитической форме.

Литература

- Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. / Под общ. Ред. Проф. Волькенштейна М.В. – М.: Наука, 1964. – 392 с.
- Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин: изд-во Калининского университета, 1980. – 88 с.
- Флори П. Статистическая механика полимерных молекул. М.: Мир, 1971. – 440 с.
- Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул: Учеб. руководство. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 344 с.
- Бирштейн Т.М. / Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы. //Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2019, том 61, №6, с.542–552. DOI: 10.1134/S2308112019 0 60014.
- Merekalova N.D., Merekalov A.S., Otmakhova O.A., Talroze R.V. / Conformation of block cool gomer macromolecules containing a discotic block. //Polymer Science. Series A. 2008. T. 50. №1. C. 84–90.
- Polotsky A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V., Daond M. /Conformations amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Didblock Copolymer Arms. // Macromolecules. 2013, V.46, №22, p. 8999–9012.
- Ельяшевич Г.К., Баранов В.Г. Френкель С.Я./ Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел. // Физика твердого тела, 1974, том 16, №7, с. 2075–2077.
- Birshtein T.M., Polotsky A.A., Glova A.D., Amoskov V.M., Mercuerieva A.A., Nazarychev V.M., Lyulin S.V./ How to fold back grafted chains in dipolar brushes//Polymer. – 2018. – V.147. – P. 213–224. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.076.
- Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Меркурьева А.А., Шиллов С.В./ Конформации жидкокристаллических полимеров с мезогенами в основной цепи.// Высокомолекулярные соединения, 1993; том 35, №11, с. 1765–1771.
- Bischoff R., Gray S.E., /Polysiloxanes in macromolecular architecture//Prog. Polymer. Sci., 1999, V.24, №2, P. 185–219.
- Stimuli-Responsive Brushes with Active Minority Components: Monte Carlo Study and Analytical Theory / S. Qi, F. Schmid, L.I. Klushin, A.M. Skvortsov, A.A. Polotsky // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – No11. – P. 3775–3787. – DOI 10.1021/acs.macromol.5b00563
- Anufrieva E.V., Birshtein T.M., Necrasova T.N., Ptytsyn O.B., Sheveleva T.V.// J. Polym. Sci 1968. V.16.P.3519.
- Klein S.R., /Structural evolution during micelle polymerization. // J Appl. Cryst. 2000 V.33. P. 618–622.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н./ Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2007. – Т.7. – №3. – С. 99– 102.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н. Лисицын В.И., Саврасова Н.А., Кумицкий Б.М./ Разность потенциалов, возникающая в природной древесине под действием неоднородного температурного поля //Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. С. 218–221.
- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. / Степень кристалличности целлюлозы и время релаксации сегментальной подвижности ее макромолекул в неоднородном температурном поле. //Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. т. 7. №8. с. 180–182.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н./ Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров.// Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2007. Т. 7. №3. С. 99–102.
- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. /Термополяризационные явления в древесном слое.//В сборнике: Молодые ученые – 2008. Материалы международной научно-технической школы-конференции. Российская академия наук; под редакцией А. С. Сигова. 2008. С. 72–74.
- Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С./ Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле. //Пластические массы. 2021;(3–4):22–23. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-22-23
- Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Farberovich O./Influence of structural inhomogeneity's on the formation of the pyroelectric phase in polymers// Physics of the Solid State. 2015. T. 57. №6. C. 1148–1150.
- Matveev N.N., Sidorkin A.S./ Pyroelectric properties polymer crystallization – melting phase transitions. //Physics of the Solid State. 1994. T. 36. №8. C. 1326–1328.
- Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С. / Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле.// Пластические массы. 2021;(1–2):44–45. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45.
- Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц [Текст] / Ф.Р. Гантмахер. – М.: 1967. – 576 с.

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

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

B.P. ГУМЕН, B.B. КОВРИГА

V.R. GUMEN, V.V. KOVRIGA

Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО, Москва Россия

POLYMERTEPLO Group, Moscow, Russia

kovriga@polyplastic.ru

Образцы восьми марок полиэтилена различных производителей: ПЭ 100 2НТ11-9 (Казаньоргсинтез), Hostalen CRP-100 повышенной стойкости к растрескиванию, ПЭ 100RC, Hostalen 4731 PG – порошок (LyondellBasell), PERT I и II типа Dowlex 2344 и Dowlex 2377 (Dow), ПЭ 100 P6006 AD (Sabic), ПЭ 100 H1000PC (SCG, Таиланд) испытаны на износ по методу ИСО 9352 с определением твердости следа износа.

Определён ряд материалов с последовательно уменьшающейся износостойкостью, данный ряд сохраняется при износе на абразивах 32Н, 12Н и 4Н по ГОСТ 5009-82. Показано, что износ происходит равномерно по толщине.

Ключевые слова: полиэтилен, износ по ИСО 9352, твердость по ИСО 868

Samples of eight grades of polyethylene from various manufacturers: PE100 2NT11-9 (Kazanorgsintez plant), Hostalen CRP-100 with increased resistance to cracking, PE 100RC, Hostalen 4731 PG – powder (LyondellBasell); PERT type I and II Dowlex 2344 and Dowlex 2377 (Dow), PE100 P6006 AD (Sabic); PE100 H1000PC (SCG, Thailand) tested for wear according to the ISO 9352 method with the determination of hardness and the wear mark. A rank of materials with consistently decreasing wear resistance has been determined, this series persists when worn on abrasives 32N, 12N and 4N according to GOST 5009-82. It is shown that the wear occurs uniformly along the thickness.

Keywords: polyethylene, wear according to ISO 9352, hardness according to ISO 868

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-47-49

Целью настоящей работы было установление рядов износостойкости полиэтиленов, истираемых на абразивах различных размеров, и видов полиэтилена и твердостей под поверхностью износа.

Объекты и методы исследования

Исследованы материалы, используемые в производстве полиэтиленовых труб. В таблице 1 представлен перечень исследованных материалов.

Таблица 1. Исследованные материалы.

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

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

Определение износа по методу ИСО 9352

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

В методе используются два истирающих колеса, размещённых на поверхности образца. На каждое из колёс прикладывается вертикальная нагрузка 750 г. Износ возникает вследствие вращения образца для испытаний, на котором стоят абразивные колеса; вращение платформы установлено на заданное число оборотов. Оце-

нивается потеря объёма образца на единицу пути трения весовым методом. В методе предусмотрено определение объёма, который теряет образец в процессе трения, кроме этого, определялся показатель потери объёма на единицу длины.

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

Методика определения твердости

Твердость поверхностей износа определялась у образцов с различным числом циклов истирания на стандартном дюрометре Шор D, имеющем электронный замер в соответствии с методикой ISO 868 [4, 5]. Замер начальной твердости производился по центру дискового образца [6].

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

Результаты исследований и их обсуждение

При проведении экспериментальных работ оценены величины износа на приборе Табер, определена твердость по методу ИСО 868 Шор D [6]. Результаты определения величины износа на разных абразивах представлены в таблицах 2–4.

Таблица 2. Износ (мм³/м) различных марок полиэтилена по слоям истирания на абразиве 32Н.

Наименование материала	Слой истирания				Иср, мм ³ /м
	1000–2000	2000–3000	3000–4000	4000–5000	
ПЭ 100 P6006 AD	1,65	0,36	1,38	1,42	1,20
ПЭ 100, 2НТ 11-9	2,57	0,69	0,07	1,30	1,15
ПЭ100 H1000PC	1,06	1,16	2,53	1,02	1,44
Hostalen 4731	0,82	2,26	0,54	1,0	1,17
PERT тип I 2344	0,81	0,94	0,72	1,08	0,88
ПЭ 100RC	2,17	1,34	1,42	0,37	1,32
Hostalen CRP100 resist CR Black	1,08	0,38	2,46	2,07	1,49
PERT тип II 2377	0,74	1,38	1,59	0,31	1,00

В таблицах 2–4 образцы представлены в порядке увеличения износа в цикле 2000–3000.

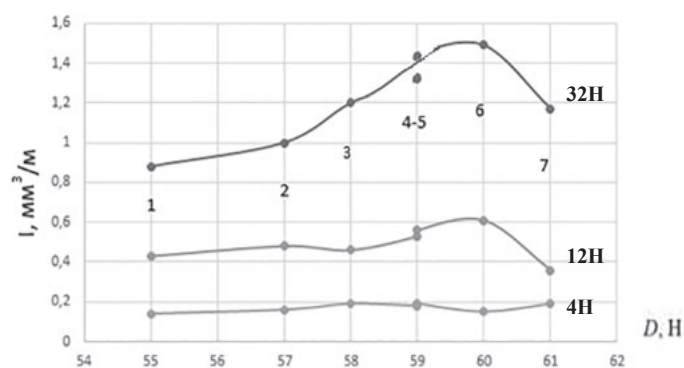
Таблица 3. Износ (мм³/м) различных марок полиэтилена по слоям истирания на абразиве 12Н.

Наименование материала	Слой истирания				I _{ср} , мм ³ /м
	1000–2000	2000–3000	3000–4000	4000–5000	
ПЭ 100 P6006 AD	0,66	0,36	0,41	0,30	0,43
ПЭ 100, 2НТ 11-9	0,38	0,11	0,45	0,45	0,34
ПЭ100 H1000PC	0,54	0,68	0,55	0,48	0,56
Hostalen 4731	0,30	0,23	0,55	0,36	0,36
PERT тип I 2344	0,43	0,36	0,53	0,36	0,43
ПЭ 100RC	0,48	0,77	0,30	0,59	0,53
Hostalen CRP100 resist CR Black	0,69	0,60	0,48	0,69	0,61
PERT тип II 2377	0,44	0,16	0,88	0,47	0,48

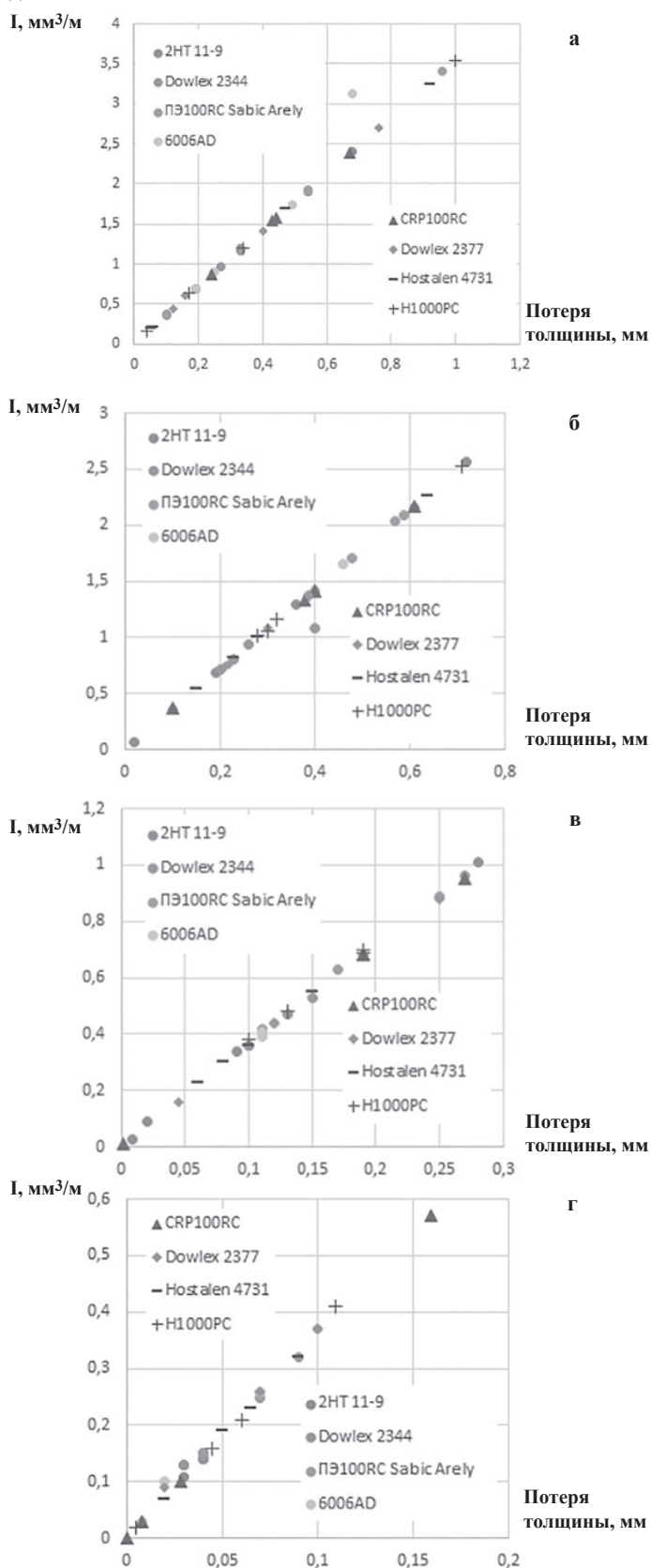
Таблица 4. Износ (мм³/м) различных марок полиэтилена по слоям истирания на абразиве 4Н.

Наименование материала	Слой истирания				I _{ср} , мм ³ /м
	1000–2000	2000–3000*	3000–4000	4000–5000	
ПЭ 100 P6006 AD	0,41	0,23	0,12	0,01	0,19
ПЭ 100, 2НТ 11-9	0,13	0,14	0,14	0,11	0,13
ПЭ100 H1000PC	0,25	0,21	0,14	0,16	0,19
Hostalen 4731	0,05	0,16	0,39	0,12	0,18
PERT тип I 2344	0,39	0,07	0,03	0,09	0,14
ПЭ 100RC	0,28	0,28	0,10	0,08	0,18
Hostalen CRP100 resist CR Black	0,32	0,03	0,11	0,17	0,15
PERT тип II 2377	0,11	0,13	0,16	0,27	0,16

Для достоверности результата следует оценить зависимость износа от твердости при разном истирании абразивами. При больших числах оборотов значения износа падают в силу притупления абразивов. На рис. 1 представлена зависимость износа на разных абразивах от твердости.

**Рис. 1.** Зависимость износа на абразивах 32Н, 12Н, 4Н от твердости материала после 5000 циклов. Цифры на рисунке соответствуют номеру марки материала в таблице 2: 1 – Dowlex 2344, 2 – Dowlex 2377, 3 – 6006AD, 4 – CRP100RC, 5 – H1000PC, 6 – ПЭ 100RC Sabic Vestolen A RELY 5922, 7 – Hostalen 4731.

Последовательность сохраняется, а вариация между материалами снижена. На абразивах 4Н она отсутствует, однако износ примерно одинаковый. Для стачивания слоёв, в отличие от поверхности – малый абразив, подтверждается формула распределения величин износа основного структурного слоя полиэтилена от твердости.

**Рис. 2.** Зависимости износа от глубины дорожки истирания, а) абразивы 40Н б) 32Н, в) 12Н и г) 4Н соответственно.

Данные рисунка 2 подтверждают равномерность износа и отсутствие слоёв, отличающихся по износостойкости.

В таблице 5 указаны величины шероховатости [7], поверхностей полиэтилена и их снижения в силу истирания. Шероховатость полиэтиленов измерялась в соответствии с ГОСТ 19300-86.

Таблица 5. Шероховатость и изменение величины твердости, измеренной по шкале ШОР D, и ее снижение после цикла износа по ИСО 9352 в 4000–5000 об. изнашивания.

Материал	Шероховатость, мкм	Твердость, Н	Твёрдость на дорожке износа, Н
2НТ 11-9	91	62	44
Hostalen 4731	154	61	39
ПЭ 100 SABIC ARELY5922R	122	60	28
CRP100RC	78	59	34
H1000PC	105	59	46
6006AD	112	58	50
Dowlex 2377	122	57	48
Dowlex 2344	136	55	44

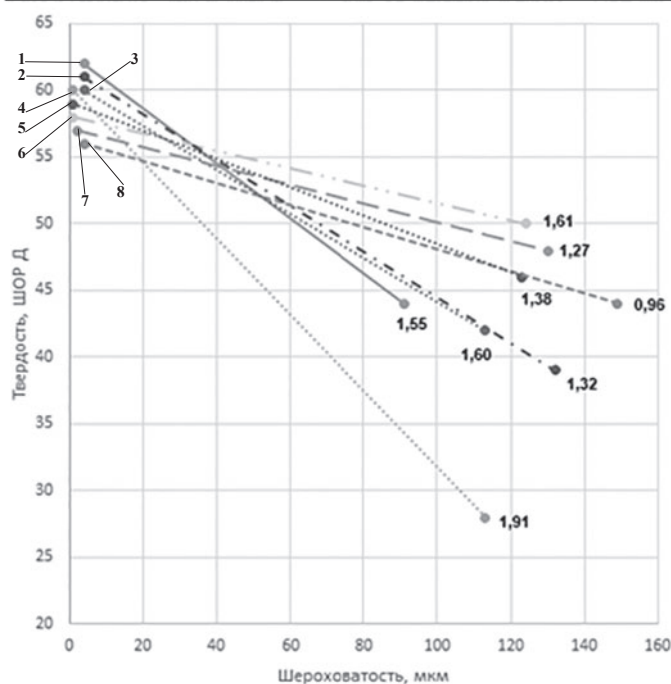


Рис 3. Связь между твердостью и шероховатостью для различных видов полиэтилена. Цифры у прямых справа – значения износа в мм³/м. 1 – линейная (2НТ 11-9); 2 – линейная (Hostalen 4731); 3 – линейная (CRP100RC); 4 – линейная (ПЭ100RC Sabic Vestolen A RELY 5922); 5 – линейная (H1000PC); 6 – линейная (6006AD); 7 – линейная (Dowlex 2377); 8 – линейная (Dowlex 2344).

Выводы

На восьми марках полиэтилена показана возможность формирования ряда износостойкости полиэтиленов по показателю абразивного износа.

Подтверждён факт сохранения рядов материала на разных абразивах для всех исследованных материалов.

Показано существенное снижение твёрдости под поверхностью износа полиэтилена.

Литература

1. International Standard ISO 9352, Plastics – Determination of resistance to wear by abrasive wheels, 2012.
2. ГОСТ 5009-82 Шкурка шлифовальная тканевая. Технические условия.
3. ГОСТ Р 52381-2005 Материалы абразивные. Зернистость зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава.
4. ГОСТ 24621-91 (ИСО 868-85) Государственный стандарт пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору), 1991.
5. ГОСТ Р ИСО 7619-1. Резина вулканизованная или термопластичная. Определение твердости при вдавливании. Часть 1. Метод с применением дюрометра (твердость по Шору), 2009.
6. ISO 868, Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness), 2003.
7. ГОСТ 19300-86 Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры.

Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антипирена эфиров целлюлозы

Evaluation of the possibility of using brominated phthalates from production waste as a plasticizer-flame retardant for cellulose ethers

Р.Н. ПЛОТНИКОВА, В.И. КОРЧАГИН, Л.В. ПОПОВА

R.N. PLOTNIKOVA, V.I. KORCHAGIN, L.V. POPOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

luba030883@yandex.ru

Рассмотрена возможность использования бромированных фталатов, полученных из отходов производства бутиловых спиртов оксосинтезом, в качестве пластификатора-антипирена в композитах на основе эфиров целлюлозы. Получено регрессионное уравнение для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора-антипирена и его содержания в композите. Показано, что горючесть пластифицированных композиций на основе различных эфиров целлюлозы зависит только от содержания элемента-антипирена в композиции. Предложен показатель для оценки степени замедления скорости распространения пламени от содержания бромсодержащего фталатного пластификатора из отходов производства в композициях на основе эфиров целлюлозы, который может быть использован для оценки эффективности различных антипиренов в композициях на их основе.

Ключевые слова: эфиры целлюлозы, пластификатор-антипирен, снижение горючести

The possibility of using brominated phthalates obtained from wastes of butyl alcohol production by oxosynthesis as a plasticizer-flame retardant in composites based on cellulose ethers is considered. A regression equation has been obtained for the quantitative description of the cellulose compositions flammability depending on the type of cellulose ether, the type of plasticizer-flame retardant and its content in the composite. It has been shown that the flammability of plasticized compositions based on various cellulose ethers depends only on the content of the flame retardant element in the composition. An indicator to assess the degree of inhibition of the flame propagation in compositions based on cellulose ethers from the content of brominated phthalate plasticizer from waste production is proposed, which can be used to evaluate the effectiveness of various flame retardants in such compositions.

Keywords: cellulose ethers, flame retardant plasticizer, flame retardant

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52

Введение

Одно из главных требований к полимерной композиции – пониженная горючесть. Ее можно обеспечить введением в композицию специальных веществ – пластификаторов-антипиренов, которые одновременно обеспечивают и другие модифицирующие эффекты [1].

Поиск пластификатора-антипирена – сложная задача. Она предусматривает не только эффективность того или иного соединения, но и обоснование доступных и дешевых источников сырья для его получения. В исследовании предусмотрен именно такой подход. Современная промышленность в качестве эффективной основы для получения полимерных композиционных материалов использует различные эфиры целлюлозы, ряд которых обладает повышенной горючестью [2]. Большинство композитов на основе эфиров целлюлозы в своем составе содержат фталатные и фосфатные пластификаторы, обеспечивающие как технологические, эксплуатационные, так и огнезащитные характеристики на определенном уровне требований [3–4].

В рамках исследования ставилась задача оценки огнезащитных свойств смеси бромированных фталатов, полученных на основе отходов производства оксосинтеза [5–6], в композитах на основе эфиров целлюлозы, в сравнении с фосфорсодержащими пластификаторами, зарекомендовавшими себя в этом направлении достаточно эффективно и нашедшими широкое промышленное применение [7–8].

Экспериментальная часть

К числу основных факторов, оказывающих влияние на горючесть полимерной композиции, прежде всего относятся тип поли-

мера (фактор «А»), тип пластификатора-антипирена (фактор «В»), его количество (фактор «С») [9]. Эти факторы и были выбраны для экспериментального исследования. В качестве фактора «А» выбраны эфиры целлюлозы: нитроцеллюлоза (коллоксилин ВВ – ГОСТ Р 50461-92) (НЦ), ацетилцеллюлоза (ТУ 2231-338-05761783-93) (АЦ), этилцеллюлоза (марка К-100, ТУ 6-55-52-91) (ЭЦ), ацетобутират целлюлозы (Auracell-Rotuba) (АБИ); в качестве фактора «В» использованы пластификаторы: трикрезилфосфат (ТКФ), трифенилфосфат (ТФФ), фосфатный пластификатор марки «В» на основе фенолов и крезолов (ФП) (ТУ 6-06-241-92), исследуемый бромсодержащий фталатный пластификатор (БФП) [10] в количествах (по фактору «С»), % мас.: 0; 10; 20; 30.

Соединения брома и фосфора обеспечивают эффект химического ингибирования процесса горения полимерных композиций.

Горючесть целлюлозных композиций характеризовали скоростью распространения пламени по полоске образца, м/с, определяемой по ГОСТ 28157-2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» методом А, основанным на установлении скорости распространения пламени по горизонтально закрепленному образцу. В экспериментах приняты образцы длиной 120–130 мм, шириной 10–13 мм и толщиной 1,5–3,0 мм. Для исследований использовано по пять экземпляров каждого образца.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Результаты эксперимента показывают, что БФП как пластификатор-антипирен не уступает фосфорсодержащим пластификаторам, выбранным для сравнения.

При ранжировании уровней фактора «А» с помощью множественного критерия Дункана полимеры по суммарному показате-

лю по скорости распространения пламени располагаются в ряд: нитроцеллюлоза > этилцеллюлоза > ацетилцеллюлоза > ацетобутират целлюлозы, табл. 2.

Таблица 1. Скорость распространения пламени для пластифицированных целлюлозных композиций, м/с.

Эфир целлюлозы	Массовая доля пластификатора, %			
	0	10	20	30
БФП				
АБЦ	1,0			
АЦ		2,20		
ЭЦ			2,00	
НЦ				2,51
ТКФ				
АБЦ		0,94		
АЦ			2,10	
ЭЦ				2,10
НЦ	4,60			
ТФФ				
АБЦ			0,80	
АЦ				1,70
ЭЦ	3,30			
НЦ		4,10		
ФП				
АБЦ				0,52
АЦ	2,60			
ЭЦ		3,10		
НЦ			3,80	

Таблица 2. Ранжирование эфиров целлюлозы по горючести.

Наименование эфира целлюлозы	Сумма значений скорости распространения пламени по образцу, м/с · 10 ²
НЦ	15,00
ЭЦ	10,50
АЦ	8,60
АБЦ	3,26

Для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от исследованных факторов обосновано регрессионное уравнение вида

$$v = af_{\text{ЭЦ}}f_{\text{Пл}}f_C, \quad (1)$$

где $f_{\text{ЭЦ}}$, $f_{\text{Пл}}$, f_C – функции, зависящие, соответственно, только от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора и его содержания в композиции.

Учитывая, что $f_{\text{ЭЦ}}$ и $f_{\text{Пл}}$ – дискретные, а f_C – непрерывная функция, возможность аппроксимации экспериментальных данных предложенного регрессионного уравнения обоснована вычислением скорости распространения пламени по формуле

$$v = \frac{\sum C}{n} \cdot \frac{\sum \text{ЭЦ} \cdot n}{\sum \Sigma} \cdot \frac{\sum \text{Пл} \cdot n}{\sum \Sigma}, \quad (2)$$

где v – скорость распространения пламени; $\sum C$ – сумма значений v по концентрации; $\sum \text{ЭЦ}$ и $\sum \text{Пл}$ – соответственно суммы скоростей распространения пламени по каждому виду эфира целлюлозы и каждому типу пластификатора; $\sum \Sigma$ – сумма значений функции отклика во всех опытах; n – число уровней каждого фактора; и сравнением полученных результатов с экспериментальными данными.

Поскольку уровни фактора «В» значимо не различаются, то можно принять

$$(\sum \text{Пл} \cdot n) / \sum \Sigma = 1, \text{ где } 1 / \sum \Sigma = a,$$

Тогда

$$v = af_{\text{ЭЦ}}f_C.$$

Поскольку вид функции f_C априори неизвестен, она была найдена с помощью интерполяционного многочлена. Окончательно регрессионное уравнение (1) можно представить в виде:

$$v = \gamma(11,5 - 0,084C - 3,6 \cdot 10^{-3}C^2 + 4,0 \cdot 10^{-5}C^3), \quad (3)$$

где $\gamma = af_{\text{ЭЦ}}$.

Значения γ для нитроцеллюлозы 0,402; этилцеллюлозы – 0,281; ацетилцеллюлозы – 0,230; ацетобутирата целлюлозы – 0,0873.

Верхний предел применимости уравнения (2) определяется условием:

$$\frac{dv}{dC} = \frac{df_C}{dC} = 0,$$

доставляющим функции f_C минимум, что ведет к квадратичному уравнению, из которого по физическому смыслу следует – $C = 70\%$, тогда область применения уравнения (2) определяется интервалом $0 < C < 70$.

Результаты расчета по уравнению (3) с экспериментальными данными представлены на рис. 1.

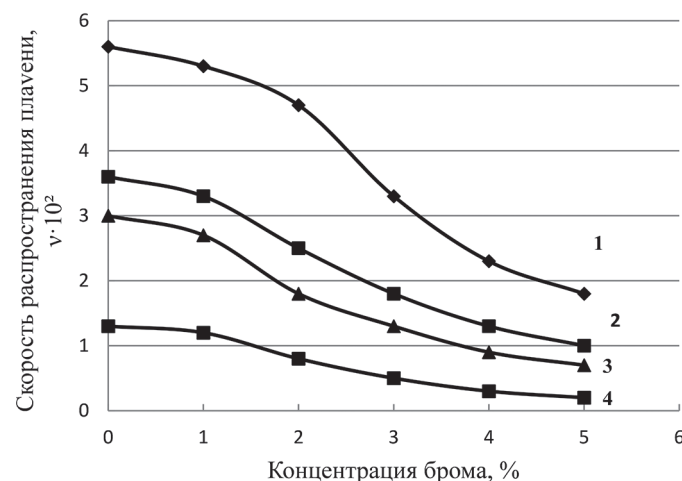


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации брома в образцах на основе: 1 – НЦ; 2 – ЭЦ; 3 – АЦ; 4 – АБЦ.

Уравнение (3) удовлетворительно соответствует объекту. При $m - p = 5$; $n - p = 12$; $F_T = 4,6$, в то время как расчетное значение критерия Фишера $F_T = 2,77 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, полученное уравнение адекватно реальному объекту и может быть использовано для оценки композиций по исследуемому свойству, а также для накопления данных, необходимых при теоретическом анализе.

Таким образом, снижение горючести композиции на основе конкретного эфира целлюлозы зависит для всех исследованных пластификаторов только от их содержания в композиции. Наибольший эффект снижения горючести, определяемой по скорости распространения пламени, достигается в точке перегиба $C = C_{\text{П}}$, где $C_{\text{П}}$ – концентрация пластификатора в точке перегиба:

$$\omega = - \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{П}}}.$$

Точка перегиба определяется условием:

$$\frac{d^2v}{d^2C} = \frac{d^2f_C}{d^2C} = 0.$$

Используя это условие и уравнение (3), находим $C_{\text{П}} = 30\%$. Результаты расчета по формуле (3) при $C = C_{\text{П}} = 30\%$ приведены в табл. 3.

Таблица 3. Скорость снижения горючести композиций в точке перегиба.

Наименование эфира целлюлозы	$\omega \cdot 10^2$, м/с	$\omega_{\text{П}} \cdot 10^2$, с ⁻¹
АБЦ	1,46	2,81
АЦ	4,44	2,81
ЭЦ	5,40	2,81
НЦ	7,72	2,81

Очевидно, что уменьшение скорости распространения пламени v_1 происходит активнее в более горючих композициях. По полученным результатам можно сделать вывод, что исследованные пластификаторы-антипирены неодинаково эффективны по отношению к разным эфирам целлюлозы. Однако если ввести показатель

$$\omega_{\text{П}} = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{П}}}, \quad (4)$$

то эффективность гашения пламени во всех исследованных эфирах целлюлозы одинакова – $\omega_{\text{п}} = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (табл. 3). Скорость распространения пламени в точке перегиба составляет, $\text{м/с} \cdot 10^2$, для: нитроцеллюлозы – 2,75; этилцеллюлозы – 1,92; ацетилцеллюлозы – 1,58; ацетобутирата целлюлозы – 0,52. С физической точки зрения подобное явление можно объяснить природой материала. Поскольку природа исследуемых материалов одинакова, то $\omega_{\text{п}}$ для всех эфиров целлюлозы будет одинакова. Различия в скорости распространения пламени зависят от природы выделяемых продуктов пиролиза эфиров целлюлозы. Поскольку механизм горения одинаков, то скорость распространения пламени будет пропорциональна количеству выделяемых горючих газов: чем больше выделяется горючих газов, тем быстрее распространяется фронт пламени. На рис. 2 представлена зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в исследуемых композициях в пределах от 10 до 30%.

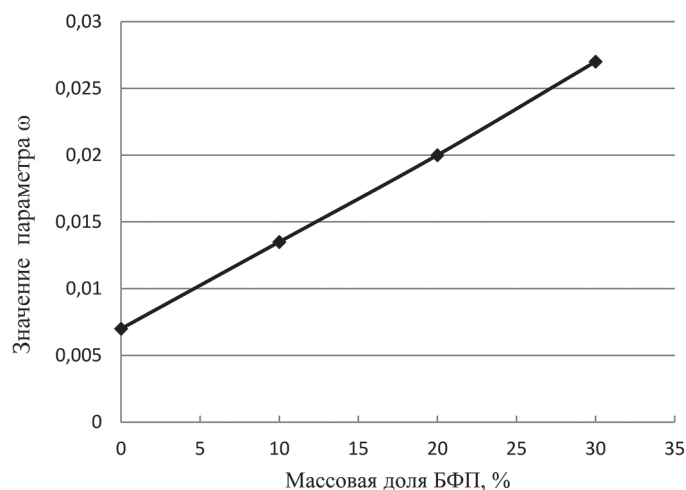


Рис. 2. Зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в образцах на основе эфиров целлюлозы.

Согласно [11] критерием эффективности антипирена служит отношение критерия горючести к концентрации элемента-антипирена. При этом кислородный индекс (КИ) растет линейно с ростом концентрации элемента-антипирена в пределах 1–10% мас. Для брома $\text{КИ} = a(C + b)$, где a – коэффициент эффективности антипирена, b – константа, характерная для данного антипирена ($b = 0,02A$, где A – атомная масса элемента-антипирена), C – концентрация элемента-антипирена.

В данном случае коэффициент эффективности представляет меру изменения горючести при изменении концентрации антипирена

$$a = \frac{\Delta \text{КИ}}{\Delta C}. \quad (5)$$

По своему характеру уравнение (5) соответствует уравнению (4), предложенному по результатам проведенного исследования.

Таким образом, полученная зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в любой композиции на основе эфиров целлюлозы может быть использована для оценки эффективности различных антипиренов в композициях на их основе.

Заключение

Результаты исследования показали возможность использования бромированных фталатов, полученных из отходов производства бутиловых спиртов оксосинтезом, в композитах на основе эфиров

целлюлозы, в качестве пластификатора-антипирена. Обосновано регрессионное уравнение для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора-антипирена и его содержания в композите. Установлено, что горючесть пластифицированных композиций на основе различных эфиров целлюлозы зависит только от содержания элемента-антипирена в композиции. В качестве коэффициента эффективности пластификатора-антипирена предложен показатель

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{п}}},$$

характеризующий меру изменения горючести композита при изменении концентрации элемента-антипирена.

Литература

1. Измайлов Б.А., Комарова Л.Г., Родловская Е.Н., Маркова Г.Д., Васнев В.А., Рудакова Т.А., Амеличев А.А., Новикова Н.С. Элементоорганические огнестойкие покрытия для искусственных волокон. Пластические массы. 2016, №9–10, с. 15–17.
2. Ахраров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А. Разработка огнезащитных составов на основе отходов химической промышленности. Пластические массы. 2016, №7–8, с. 25–27.
3. Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов. Пожаровзрывобезопасность. 2013, №22(10), с. 25–31.
4. Бешапошникова В.И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокна. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005, № 48(2), с. 67–70.
5. Plotnikova, R.N., Korchagin, V.I., Popova, L.V. Бромирование фталатсодержащих систем, полученных из отходов производства. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021, №64(11), с. 112–116.
6. Плотникова Р.Н. Исследование процесса нейтрализации бромсодержащих систем. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020, № 82(4), с. 236–241.
7. Y. Miyake et al., Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. Science of the Total Environment. 2017, № 601–602, с. 1333–1339.
8. Ахраров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А. Исследование огнезащитных характеристик синтезированных фосфорсодержащих полимерных антипиренов. Пластические массы. 2016, №11–12, с. 37–38.
9. Алимова А.У., Дудеров Г.Н., Орлова А.М. Снижение горючести целлюлозосодержащих материалов. Вестник МГСУ. 2011, № 6(1/2), с. 326–330.
10. Плотникова Р.Н. Исследование свойств бромированной фталатсодержащей системы и определение областей ее применения. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021, №83(1), с. 290–296.
11. Чернова Н.П., Борисова Е.М., Мизеровский Л.И. Определение кислородного индекса пластификаторов. Пластические массы. 1984, №6, с. 39–40.