

2022

7-8

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

В этом номере журнала размещены работы участников XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», приуроченной к 80-летию со дня рождения Абдулаха Касбулатовича Микитаева

- | | | | |
|---|----|--|----|
| ◇ XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», приуроченная к 80-летию со дня рождения Абдулаха Касбулатовича Микитаева | 3 | ◇ Фазовая структура и деформационно-прочностные свойства смесей полимолочной кислоты с гибкоцепными полиэфирами.
Е.Е. Масталыгина, П.М. Тюбаева, Н.В. Киселёв, А.А. Попов | 27 |
| ◇ Абдулах Касбулатович Микитаев. 1942–2017.
Синтез и технология | 5 | ◇ Получение микропористых пленок поли(винилиденфторид-трифторэтилен).
А.В. Будаев, А.В. Сычев, В.Э. Мельниченко, Э.С. Новомлинская, Д.Е. Краковецкий | 30 |
| ◇ Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны.
А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова, А.А. Жанситов, А.Т. Цурова, А.А. Хотов | 6 | ◇ Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитными гидрогелями.
В.А. Липин, Т.А. Пошвина, Ю.А. Петрова | 33 |
| ◇ Новые полинафтилимиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлор ариленов и ароилен-бис (нафталевых ангидридов) с улучшенной растворимостью, термо- и огнестойкостью.
Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, К.В. Бамбетов | 10 | ◇ Увеличение эластичности клеевого шва на основе полиуретана.
Н.П. Котенко, А.В. Тингайкин, И.Б. Ильчибаева | 37 |
| ◇ Термический синтез наночастиц серебра в карбоксиметилхитине.
Л.Н. Широкова, В.А. Александрова, Г.Н. Бондаренко | 13 | ◇ Ударная вязкость эпоксинанокмпозитов, модифицированных частицами наполнителей углеродной и монтмориллонитной природы.
А.А. Пыхтин | 40 |
| Структура и свойства | | ◇ Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах.
К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов | 44 |
| ◇ Физико-химические свойства простых и сложных полиэфироксиматов.
Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева | 16 | ◇ Технология получения филамента для 3D печати из вторичного полиэтилентерефталата.
В.В. Власов, А.Н. Исаев, Т.А. Шалыгина, С.Ю. Воронина | 48 |
| ◇ Биodeградируемый композиционный материал на основе привитого сополимера крахмала с винилацетатом.
А.П. Моница, К.В. Апрятина, О.Н. Смирнова, Л.А. Смирнова | 20 | ◇ Анализ климатической стойкости СВЧ-модифицированных эпоксидных полимеров.
Е.Ю. Васинкина, С.Г. Калганова, Ю.А. Кадыкова | 51 |
| ◇ Влияние природы фторированного мономера в составе органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид, на свойства их поверхности.
О.А. Рябкова, Е.В. Саломатина, Р.С. Ковылин, М.А. Батенькин, Л.А. Смирнова | 23 | | |

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

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 15.09.2022 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 662

XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», приуроченная к 80-летию со дня рождения Абдулаха Касбулатовича Микитаева

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ежегодно проводит Международную научно-практическую конференцию «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», которая связана с именем выдающегося российского ученого в области синтеза и создания полимерных материалов с уникальным комплексом свойств профессора Абдулаха Касбулатовича Микитаева.

Президентом Российской Федерации подписан Указ «Об объявлении в Российской Федерации десятилетия науки и технологий». Согласно Указу, основными задачами этого десятилетия являются привлечение талантливой молодежи в научную сферу, вовлечение исследователей и разработчиков в решение важнейших задач развития общества и страны, повышение доступности информации о достижениях и перспективах отечественной науки для граждан России.

С 4 по 9 июля 2022 г. в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова проводилась XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», которая подтвердила развитие научного потенциала и консолидацию ученых в решении фундаментальных и прикладных задач.

В представленных на Конференции докладах и при их обсуждении продемонстрирован высокий уровень научных результатов и сформулированы ключевые проблемы, среди которых: разработка синтетических методов получения супер-конструкционных полимеров, переработка их в термостойкие высокопрочные материалы, в том числе методами аддитивных технологий; создание нового поколения композитов различной структуры для различных отраслей народного хозяйства и специальной техники.

В качестве организаторов XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения» выступили: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Институт проблем химической физики РАН, Ивановский государственный политехнический университет, Всероссийское общество изобретателей и рационализаторов, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева.

В состав оргкомитета Конференции вошли ведущие ученые и специалисты в области полимерной химии и полимерных композиционных материалов – академики РАН С.М. Алдошин, О.И. Койфман, Н.З. Ляхов, А.М. Музафаров, А.Р. Хохлов, А.Ю. Цивадзе, академик НАН Азербайджана М.Н. Рустамов, академик АН Узбекистана А.Т. Джалилов, а также член-корреспонденты РАН В.Г. Куличихин, С.В. Люлин, А.Л. Максимов и профессора ведущих институтов.

Работу организационного комитета Конференции возглавили: председатель – д.ф.-м.н., профессор КБГУ Ю.К. Альтудов, зам. председателя – к.х.н. И.В. Долбин, сопредседатели – профессора С.Ю. Хаширова, Э.Р. Бадамшина, И.Д. Симонов-Емельянов; программный комитет возглавила д.х.н., профессор КБГУ С.Ю. Хаширова.

Основная задача Конференции – укрепление связей, ознакомление научной полимерной общественности с последними достижениями в области синтеза новых полимеров, создания инновационных полимерных материалов и композитов с уникальными свойствами, а также с наиболее прогрессивными технологиями их переработки в изделия, что позволяет уже сегодня успешно реализовывать инновационные программы обороны и развития страны.

На Конференции были представлены более 600 докладов российских и зарубежных ученых из 140 вузов, институтов РАН, научно-исследовательских и научно-технических организаций из разных уголков нашей страны и из-за рубежа. Общее количество участников составило около 600 человек, из которых 394 челове-

ка приняли очное участие, остальные – в режиме онлайн. В ходе работы Конференции было заслушано и обсуждено 18 пленарных, 210 устных докладов и 102 стендовых сообщения. Впервые в рамках Конференции была организована и проведена школа молодых ученых по полимерной химии и технологии.

Как пленарные, так и секционные доклады были встречены с большим интересом и сопровождались оживленной дискуссией, что позволило выявить общие взгляды по интересам, сформулировать оригинальные идеи, способные сформировать в будущем содружества ученых в области химии и технологии полимеров и композиционных материалов.

Несомненным успехом Конференции можно считать участие в работе более 200 молодых ученых до 35 лет – студентов, аспирантов, молодых специалистов. В ходе проведения Конференции молодые ученые не только продемонстрировали результаты своих научных работ, но и ознакомились с последними достижениями в области химии и технологии полимерных материалов, обменялись опытом, получили консультации и экспертные мнения ведущих ученых по самым различным вопросам в области полимеров и полимерных композиционных материалов. Среди молодых ученых были проведены конкурсы устных и стендовых докладов, а лучшие доклады были отмечены дипломами и ценными призами.

В рамках работы Конференции было заключено соглашение о научно-техническом сотрудничестве между организациями – участниками конференции.

Важнейшими итогами конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» можно считать:

- активное участие молодых ученых, аспирантов, студентов; формирование у них широкой научной эрудиции; развитие творческих связей между исследователями; конструктивный обмен мнениями о перспективах развития полимерной отрасли, полимерных композиционных материалов нового поколения, в том числе для реализации передовых инновационных технологий в России и мире;
- увеличение количества докладов, посвященных созданию материалов нового поколения для перспективных производственных технологий с использованием следующих основополагающих принципов: неразрывность материалов, технологий и конструкций, включая требования «аддитивных» технологий при разработке материалов;
- заключение соглашений о научно-техническом сотрудничестве между участниками конференции.

По итогам работы Конференции принято решение, направленное на дальнейшее развитие и совершенствование научно-исследовательских и прикладных работ в области создания новых полимерных материалов и композитов:

1. Рекомендовать расширить участие в Конференции зарубежных организаций, институтов РАН, предприятий отрасли синтеза и переработки полимерных и композиционных материалов, реального сектора экономики.
2. Для более широкого привлечения студентов, аспирантов и молодых сотрудников рекомендовать проведение регулярных научных школ молодых ученых по полимерной химии и технологии с привлечением ведущих отечественных и зарубежных ученых.
3. С целью ускоренной трансляции результатов фундаментальной науки в области полимерных композиционных материалов в конкретные технологии в интересах стратегически важных отраслей страны и их внедрения в экономику страны Центру прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ рекомендовать подать заявку на создание Центра компетенций Национальной технологической инициативы.
4. Расширить участие в Конференции предприятий полимерной и композитной отрасли, реального сектора экономики. На

XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» провести круглый стол с приглашением представителей реального сектора экономики.

5. Издать избранные материалы конференции в специальных выпусках журналов «Известия РАН. Серия химическая», «Пластические массы», «Известия вузов. Технология текстильной промышленности»;

6. Провести очередную XIX Международную научно-практическую конференцию «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» в 2023 году в КБГУ. Просить ректорат Кабардино-Балкарского государственного университета

им. Х.М. Бербекова содействовать процессу подготовки Конференции, а ее проведение возложить на Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

Высокий уровень организации и проведения XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» несомненно будет способствовать дальнейшему прогрессу в области отечественного полимерного материаловедения и развития технологической индустрии в стране.





АБДУЛАХ КАСБУЛАТОВИЧ МИКИТАЕВ

1942–2017

23 апреля 2022 года исполнилось 80 лет со дня рождения выдающегося ученого, основателя одной из ведущих научных школ в области высокомолекулярных соединений, российского государственного и общественного деятеля Абдулаха Касбулатовича Микитаева.

Интерес к научной работе А.К. Микитаев проявил, еще будучи студентом второго курса Московского химико-технологического института им Д.И. Менделеева (ныне РХТУ им Д.И. Менделеева). Его учителями в науке были доцент Ольга Валериановна Смирнова – ученица И.П. Лосева, профессор Герман Сергеевич Колесников и академик Василий Владимирович Коршак.

В 1965 г. Абдулах Касбулатович экстерном окончил Менделеевский институт и с отличием защитил диплом по специальности инженер-химик. В том же году он поступил в аспирантуру и через три года блестяще защитил кандидатскую диссертацию, а в 1974 г. – докторскую. В 1976 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

Первые научные работы А.К. Микитаева посвящены традиционному для школы академика В.В. Коршака направлению – изучению неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе простых и сложных полиэфиров. Уже в первых работах были получены принципиально важные результаты по кинетике и механизму синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров, сохраняющие большое научное и практическое значение до настоящего времени. Он развивал фундаментальные основы поликонденсационных процессов, исследовал твердофазную поликонденсацию полимеров и нанокомпозитов на их основе, изучал и обосновал влияние различных силовых полей на процессы образования макромолекул, разработал способы получения сложных полиэфиров высокой молекулярной массы, предложил механизм акцепторнокаталитической полиэтерификации. Разработанные им теоретические представления позволили в дальнейшем синтезировать принципиально новые полиэфиры, полиамиды, полиуретаны сложной структуры и существенно усовершенствовать технологии синтеза термостойких полимеров с уникальным сочетанием свойств.

Большое внимание А.К. Микитаев уделял разработке полимерных композитов и нанокомпозитов на основе полиолефинов, ароматических полимеров и полиамидов, обладающих уникальными физико-химическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками.

В 1996–2004 гг. Абдулах Касбулатович возглавлял Государственный научный центр «Центр по композиционным материалам» Министерства образования и науки РФ.

Для работ А.К. Микитаева всегда было характерно сочетание фундаментальной направленности научных исследований с их высокой практической актуальностью. Так, результаты исследований механизма поликонденсации сложных эфиров легли в основу технологического процесса промышленного получения важнейшего конструкционного пластика – полибутилентерефталата на РУП ПО «Могилевхимволокно» (Беларусь).

Интенсивную научную работу профессор Микитаев плодотворно сочетал с педагогической деятельностью. С 1970 по 1991 г. он возглавлял кафедры органической и биологической химии, химии и технологии полимеров в Кабардино-Балкарском госуниверситете и создал отраслевую лабораторию «Термостойкие полимеры в электронной технике», а с 2005 по 2013 г. был заведующим кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений. Круг его учеников (от студентов до профессоров и докторов наук) огромен, и все они почитают и ценят своего учителя как выдаю-

щегося ученого и замечательного, бесконечно доброжелательного человека, который всегда был готов в трудную минуту прийти каждому на помощь и оказать поддержку. Сегодня его научная школа включает 32 доктора наук и более 130 кандидатов.

Научное наследие Абдулаха Касбулатовича Микитаева составляют более 1500 научных статей, 20 монографий, 160 авторских свидетельств и патентов.

А.К. Микитаев был членом редколлегии журналов «Высокомолекулярные соединения», «Пластические массы», «Материаловедение».

Важное место в жизни Абдулаха Касбулатовича занимала научно-организационная и государственная деятельность. С 1990 по 1996 г. он являлся народным депутатом Российской Федерации, членом Верховного Совета РФ (председатель подкомитета по науке и народному образованию), председателем Комиссии по вопросам гражданства при Президенте РФ, начальником Управления по вопросам гражданства Администрации Президента РФ, заместителем председателя Комитета по науке и образованию РФ. По поручению Президента России Б.Н. Ельцина профессор Микитаев занимался созданием Российской академии наук. В качестве председателя Комиссии по вопросам гражданства при Президенте РФ он разработал закон «О гражданстве Российской Федерации» и указ «О поддержке соотечественников за рубежом».

За плодотворную научную, педагогическую и общественную деятельность А.К. Микитаев был награжден орденами и медалями СССР «Знак почета», Дружбы народов, «Изобретатель СССР», почетными грамотами Министерства образования и науки, Федерального агентства по науке и инновациям, грамотами Верховных советов Кабардино-Балкарской и Чеченской республик. В 2008 г. А.К. Микитаеву была присуждена почетная награда Бельгии – орден «За заслуги в области изобретательства» высшей степени (Grand Officer), а в 2017 г. он был представлен к награждению орденом «За заслуги перед Кабардино-Балкарской республикой».

Абдулах Касбулатович – заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации (1985 г.), Кабардино-Балкарии (1981 г.), Карачаево-Черкесии (2012 г.), Северной Осетии–Алании (2012 г.), Ингушетии (2012 г.), Дагестана (2013 г.), Чечни (2013 г.) и Адыгеи (2015 г.).

Особенно ценен вклад Абдулаха Касбулатовича в развитие полимерной науки в Кабардино-Балкарском государственном университете. Под его руководством плодотворно работал Диссертационный совет в области высокомолекулярных соединений. Созданный А.К. Микитаевым еще в 1970 г. Институт высокомолекулярных соединений КБГУ успешно трансформировался в Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, где сегодня под руководством его ученицы – доктора химических наук, профессора Светланы Юрьевны Хашировой – получили развитие перспективные направления полимерной химии и технологии.

Абдулаха Касбулатовича не стало 20 апреля 2017 года. Полимерная школа А.К. Микитаева продолжает нести традиции ее создателя и руководителя, интенсивно развивая новые направления синтетической полимерной химии и бережно сохраняя заложенные им в души учеников неизменный энтузиазм и преданность полимерной науке, сочетающиеся с постоянной взаимной доброжелательностью.

Ежегодная международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», которая проводится в Кабардино-Балкарском университете имени Х.М. Бербекова (г. Нальчик), с 2017 года связана с именем выдающегося ученого в области полимерной химии и технологии А.К. Микитаева – Микитаевские чтения.

Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны Powdered aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones

А.А. БЕЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, Д.А. БЕЕВА, М.У. ШОКУМОВА,
А.А. ЖАНСИТОВ, А.Т. ЦУРОВА, А.А. ХОТОВ

A.A. BEEV, S.YU. KHASHIROVA, D.A. BEEVA, M.U. SHOKUMOVA,
A.A. ZHANSITOV, A.T. TSUROVA, A.A. KHOTOV

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик
Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

d.beeva@mail.ru

В представленной работе приведены результаты исследований по выяснению возможности синтеза порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, сочетающих в себе растворимость в некоторых органических растворителях и кристалличность. Показано, что при определенных интервалах содержания мономеров можно получить сополиэфирэфиркетоны, обладающие определенными значениями кристалличности и сохраняющие растворимость в некоторых органических растворителях. Разработана упрощенная методика получения ароматических полиэфиркетонов и сополиариленэфиркетонов, при этом высокие значения теплофизических и механических характеристик дают основание рекомендовать полученные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D-технологий.

Ключевые слова: сополиконденсация, сополиэфирэфиркетон, 4,4'-диоксифенилпропан, 4,4'-диоксифенилкетон, 4,4'-дифтордифенилкетон

The paper presents the results of investigations on finding out the possibility of synthesis of powdered aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones, combining solubility in some organic solvents and crystallinity. It has been shown that, in certain intervals of monomer content, it is possible to obtain copolyetheretherketones that have some crystallinity and remain soluble in some organic solvents. A simplified method for obtaining aromatic polyetherketones and copolyaryleneetherketones has been developed. The high values of thermal and mechanical characteristics enable to recommend the obtained polyetheretherketones and copolyetheretherketones for forming special-purpose products using 3D-technologies.

Keywords: copolycondensation, copolyetheretherketone, 4,4'-dioxydiphenylpropane, 4,4'-dioxibenzene, 4,4'-difluorodiphenylketone

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9

Ароматические полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и сополиэфирэфиркетоны (СПЭЭК), благодаря обширному комплексу важных физико-механических и теплофизических показателей, относятся к незаменимым инженерным пластикам, нашедшим широкое применение в самых передовых, высокотехнологичных областях современной техники, начиная с авиакосмической, электронной и заканчивая производством высокопрочных имплантатов в медицине. Вопросам разработки новых ПЭЭК и СПЭЭК, а также усовершенствования известных способов их синтеза, выделения и переработки посвящены много публикаций, например, [1–7].

Специфика работы современных 3D-принтеров при выращивании изделий, подвергающихся экстремальным эксплуатационным нагрузкам (воздействию температурных, механических и других внешних факторов), требует применения полиэфирэфиркетонов, находящихся в порошкообразном состоянии с определенными размерами частиц. С другой стороны, этот полимер должен обладать кристалличностью и должен при определенной температуре плавиться.

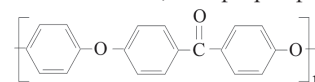
В то же время придание кристалличности создает определенные технологические трудности при получении полимерных материалов в плане выделения и очистки, так как они теряют растворимость в большинстве органических растворителей.

В соответствии с патентами [9–14] описаны ароматические полиэфиркетоны на основе дифенилпропана, фенолфталеина, а также других диофенолов, и способы их получения.

Общими недостатками описанных в патентах способов получения полиэфиров можно считать многостадийность, сложность процессов синтеза полиэфиркетонов. Также примем к сведению тот факт, что полимеры выделяются в виде хлопьев, волокон или

частиц неопределенной формы с крупными размерами (от 200 мкм до 1–2 мм), что исключает возможность их использования в технологиях 3D-печати.

В настоящее время наиболее полно эксплуатационным требованиям, выдвигаемым при создании суперконструкционных изделий, работающих при воздействии мощных теплофизических и механических параметров, отвечает полиэфирэфиркетон, синтезируемый из 4,4'-диоксифенола и 4,4'-дифтордифенилкетона Victrex Peek [8]:

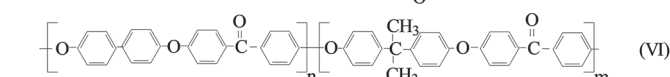
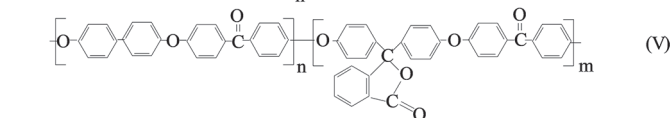
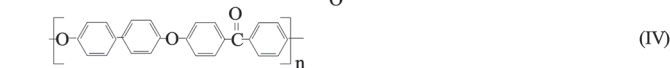
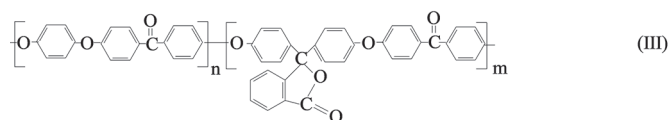
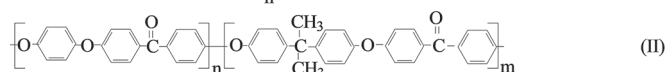


Этот полимер обладает хорошими теплофизическими и механическими свойствами (температура плавления 334°C, температура стеклования 140°C), но из-за плохой растворимости его трудно очистить от растворителя (дифенилсульфона) и примесей ионного характера.

В патентах на изобретения [15, 16] описаны способы получения ароматических полиэфиров и способ получения мелкозернистого порошка полиариленэфиркетона приведенной выше формулы. Согласно описаниям, полиэфирэфиркетон после получения в горячем жидком виде выливают на холодный поддон, затем измельчают до частиц с размерами около 200 мкм, отмывают от образующихся в ходе реакции солей и дифенилсульфона горячей дистиллированной водой и ацетоном. Как видно, процесс сложен, после выгрузки продукта реакционный сосуд трудно отмыть от имеющего ограниченную растворимость в доступных растворителях полиэфиркетона. В соответствии с патентом [16], полиариленэфиркетон получают при самопроизвольном застывании раствора поли-

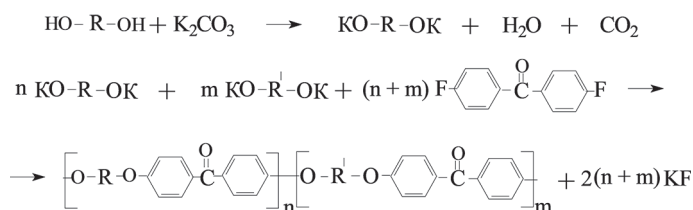
ариленэфиркетона в высококипящем органическом растворителе – дифенилсульфоне. Частицы полиэфиркетона, имеющие удельную поверхность $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр зерен $\approx 500 \text{ мкм}$, измельчают криогенной штифтовой мельницей. Предлагаемый способ сложен в аппаратном оформлении, имеет место широкий разброс размеров частиц полиэфиркетона.

В центре прогрессивных полимеров и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета проведены работы по синтезу, выделению и исследованию некоторых важных эксплуатационных свойств порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов из диолов различного химического строения. В качестве электрофильного реагента использован 4,4'-дифтордифенилкетон (ДФДФК). Строение ПЭЭК и СПЭЭК иллюстрируют формулы:



где I – полиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола (ДОБ); II – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифенилпропана (ДОФП); III – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифталофенона (ДОФФ); IV – полиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенила (ДОДФ); V – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенила и 4,4'-диоксифталофенона; VI – сополиэфирэфиркетон на 4,4'-диоксифенила и 4,4'-диоксифенилпропана

Примечательно, что некоторые синтезированные составы проявляют «компромиссные» показатели – имеют определенную кристалличность, сохраняя при этом растворимость в ряде растворителей различной химической природы, и получаются в относительно мягких условиях. Схемы синтеза ПЭЭК и СПЭЭК можно представить следующим образом:



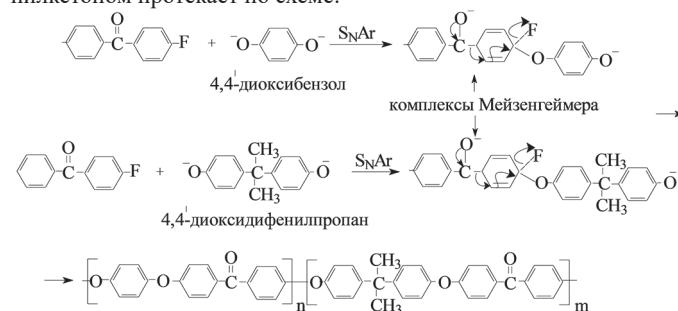
Процессы получения ПЭЭК и СПЭЭК проведены в органических растворителях различной химической природы: диметилсульфоне, дифенилсульфоне, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне или их смесях. Синтез сополиэфирэфиркетонов проводили двумя методами: одновременной и поэтапной загрузкой реагентов в реакционную емкость. При поэтапном способе получения СПЭЭК в реакции поликонденсации диолов с активированным дигалогенидареном сначала вводили менее активный диол, а после этого – более активный. При использовании амидных растворителей в качестве реакционной среды в конце синтеза реакционная смесь разбавлялась отогнанным в ходе получения полимера растворителем. Последнее способствует упрощению стадии выделения полимера, экономии органического растворителя, удешевлению стоимости продукта и его лучшей очистке от примесей ионного характера. Растворитель можно регенерировать отгонкой воды. Приведем пример синтеза СПЭЭК.

Пример. Получение ароматического сополиэфирэфиркетона II на основе 4,4'-диоксифенола, 4,4'-диоксифенилпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона.

В трехгорловую коническую колбу, снабженную мешалкой, приспособлением для ввода газообразного азота, обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, загружают 4,4046 г (0,04 моль) 4,4'-диоксифенола, 2,283 г (0,01 моль) 4,4'-диоксифенилпропана, 11,4558 г (0,0525 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона, 8,638 г (0,0625 моль) карбоната калия, 0,142 г (0,001 моль) сульфата натрия, 0,08 г (0,001 моль) диоксида титана, 35 г дифенилсульфона. Включают подачу газообразного азота. Температуру поднимают до 180°C, отгоняя воду, выдерживают 0,5 часа, затем при 250°C – 1,5 часа, после этого температуру повышают до 325°C и выдерживают 3 часа. Выключают обогрев и охлаждают содержимое колбы до комнатной температуры, добавляя 50 г растворителя. Полученный продукт в виде суспензии из реакционного сосуда помещают на воронку Бюхнера и отфильтровывают. Осадок СПЭЭК отмывают от остатков дифенилсульфона и солей промывкой ацетоном и дистиллированной водой. Ацетоновые вытяжки соединяют и перегоняют. Остаток дифенилсульфона и отогнанный ацетон можно использовать неоднократно для последующих процессов синтеза и отмывки полиэфирэфиркетонов.

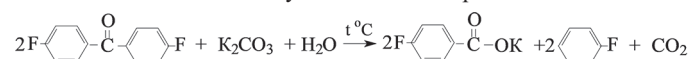
Частицы порошка СПЭЭК являются сыпучими. По данным оптической микроскопии и ситового анализа размеры частиц равны 35–60 мкм.

Исходя из принятых представлений о механизмах реакций нуклеофильного замещения атомов галогенов в активированных арилгалогенидах фенолятами металлов [17], можно предположить, что замещение атомов галогенов протекает путем образования промежуточных комплексов Мейзенгеймера. Если исходить из этих представлений, реакция фенолятов 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифенилпропана (равно как и других диолов) с 4,4'-дифтордифенилкетонот протекает по схеме:



При этом образовании комплексов Мейзенгеймера способствует стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроакцепторной группы.

В работе [18] показано, что концевые фенолятные группы могут вступать в различные реакции, например, с простой эфирной связью, и тем самым привести к большому разбросу молекулярной неоднородности ароматических полиариленэфиркетонов. На наш взгляд, изменению стехиометрии соотношения мономеров может также способствовать следующая побочная реакция:



Эти обстоятельства вызывают необходимость экспериментального определения оптимального количественного соотношения мономеров при синтезе ПЭЭК и СПЭЭК в каждом конкретном случае. На рис. 1 приведены полученные зависимости приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества 4,4'-ДФДФК в разных растворителях и их смесях.

В работе не ставилась цель синтеза гипервысокомолекулярных поли- и сополиэфиров, так как они трудно перерабатываются методами экструдирования. Учитывая этот факт, основное внимание было сконцентрировано на получении ПЭЭК и СПЭЭК с приведенными вязкостями 0,5–0,8 дл/г, легко перерабатываемых на серийном оборудовании для проведения экструдирования, и в то же время обладающих оптимальными механическими и теплофизическими характеристиками. Из представленных на рис. 1 зависимостей приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества ДФДФК видно, что при избытке электрофила над суммарными

количествами нуклеофилов $\approx 0,01-0,05$ моль получают полимеры, которые можно переработать методом экструдирования. Учитывая экономические соображения, вопросы выделения, очистки вкупе со свойствами конечных продуктов, процесс синтеза СПЭЭК II целесообразно проводить в N,N-диметилацетамиде (кривая 3, рис. 1).

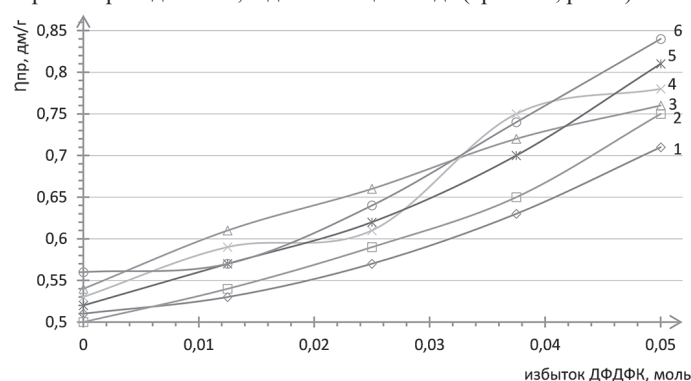


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества 4,4'-ДФДФК в разных растворителях и их смесях: 1 – диметилсульфоксид; 2 – смеси диметилсульфоксида и в N,N-диметилацетамида; 3 – в N,N-диметилацетамиде; 4 – дифенилсульфоне; 5 – смеси диметилсульфона и в N,N-диметилацетамида; 6 – смеси дифенилсульфона и в N,N-диметилацетамида.

На рис. 2 показана зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от мольного соотношения диолов – ДОФП и ДОБ.

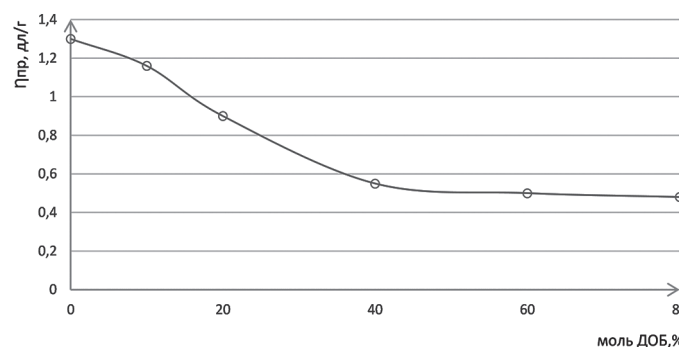


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от мольного содержания 4,4'-диоксибензола.

Как следует из рисунка, с увеличением содержания 4,4'-диоксибензола наблюдается уменьшение приведенной вязкости сополиэфирэфиркетонов. Интересно отметить, что физико-химические характеристики этой пары диолов в реакциях нуклеофильного замещения примерно одинаковы [19]. Следовательно, существенного падения приведенной вязкости с изменением количественного соотношения компонентов, на первый взгляд, не должно быть.

Об активности диолов в реакциях нуклеофильного замещения, к которым относятся используемые нами, можно судить по относительным показателям кислотности диолов ($\Delta\rho K$) и суммарным σ -константам Гаммета. В таблице 1 приведены физико-химические свойства диолов, определяющие их реакционные способности в нуклеофильных поликонденсационных процессах.

Таблица 1. Физико-химические свойства диолов.

Диол	Название	$\Delta\rho K_2$	$\sum\sigma(\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}-))$
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	4,4'-диоксибензол	5,33	- 0,05
<chem>Oc1ccc(Cc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	4,4'-диоксидифенилпропан	5,89	- 0,11

Обнаруженное понижение вязкости с увеличением содержания ДОБ можно объяснить процессами окисления, переходом 4,4'-диоксибензола в хиноидную форму [20], которые нарушают стехиометрическое соотношение участников реакции сополиконденсации по схеме:

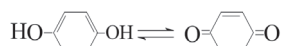


Рис. 3 демонстрирует температурно-временные зависимости приведенной вязкости СПЭЭК II в реакции сополиконденсации 4,4'-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана в N,N-диметилацетамиде. Видно, что времени сополиконденсации мономеров в

течение 2,5–3,5 часа в кипящем растворителе достаточно для получения СПЭЭК с оптимальными значениями приведенной вязкости и, соответственно, молекулярной массы.

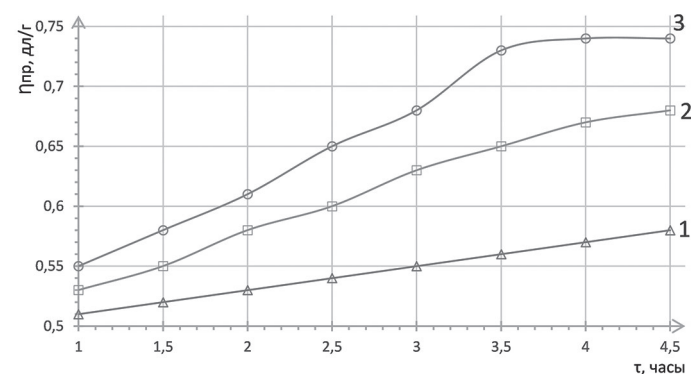


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от температуры и времени сополиконденсации 4,4'-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана. 1 – 140°C; 2 – 155°C; 3 – 164°C.

При содержании 4,4'-диоксидифенилпропана в количестве 12–35 моль % полученные сополиэфирэфиркетоны, сохраняя растворимость в некоторых растворителях, имеют также и области кристалличности. Это подтверждается появлением пиков плавления (296,65; 301,9°C) на кривых ДСК (рис. 4). Для сравнения приведены данные ДСК и для «чистого» полиэфирэфиркетона на основе 4,4'-диоксибензола (рис. 5).

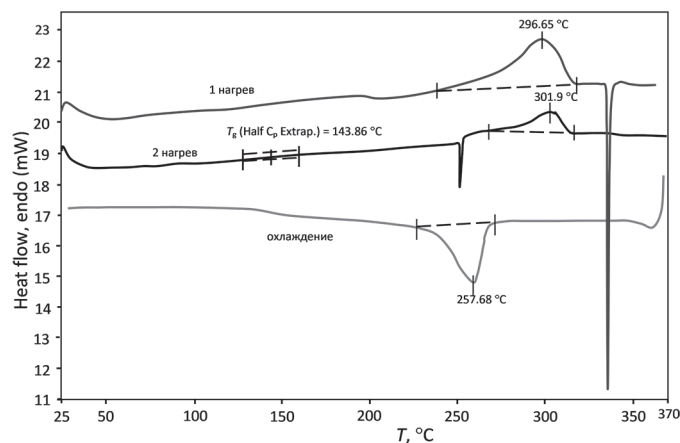


Рис. 4. Данные ДСК СПЭЭК (25 моль % ДОФП, 75 моль % ДОБ).

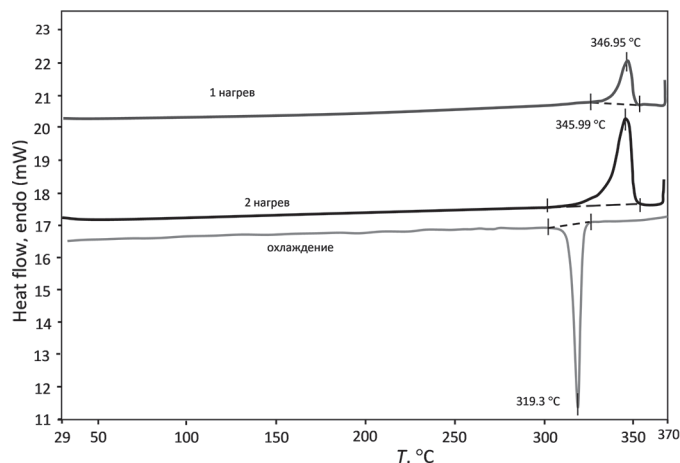


Рис. 5. Данные ДСК «чистого» ПЭЭК на основе ДОБ.

Сравнение рисунков 4 и 5 показывает, что СПЭЭК выгодно отличается от ПЭЭК более низкой температурой плавления (301,9 против 346,95°C), что важно при процессах переработки. К тому же теплостойкость СПЭЭК выше, чем у ПЭЭК – температуры стеклования составляют соответственно 144 и 135,4°C.

Наличие в сополиэфирэфиркетонах кристаллических и аморфных фаз подтверждают также и данные рентгенофазового анализа (рис. 6).

На дифрактограмме присутствуют как пики дальнего порядка (кристаллической фазы), так и пики аморфной фазы, соответствен-

но, в образце содержатся приблизительно равные количества аморфной и кристаллической фазы.

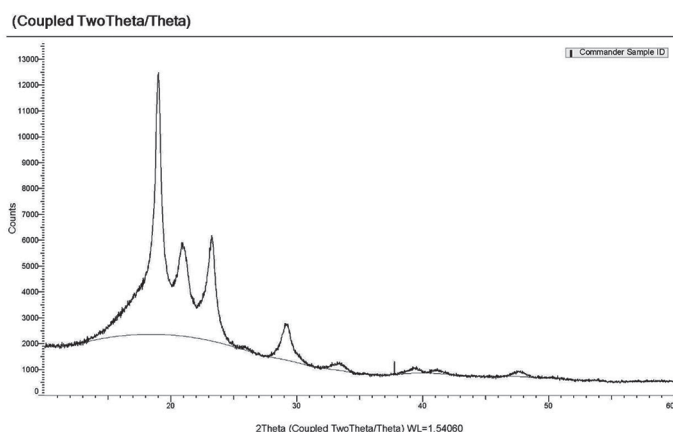


Рис. 6. Дифрактограмма образца СПЭЭК II состава: 75 мол. % ДОБ, 25 мол. % ДОФП.

Следующие рисунки (7–9) демонстрируют зависимости температур плавления (рис. 7), стеклования (рис. 8) и потерь массы при термической обработке (рис. 9) СПЭЭК II в зависимости от содержания диолов.

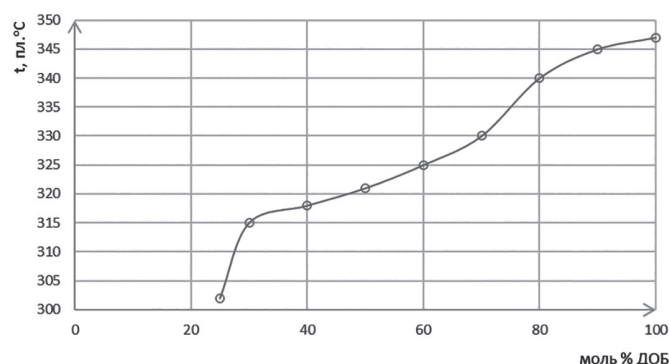


Рис. 7. Зависимость температуры плавления СПЭЭК II от мольного соотношения диолов.

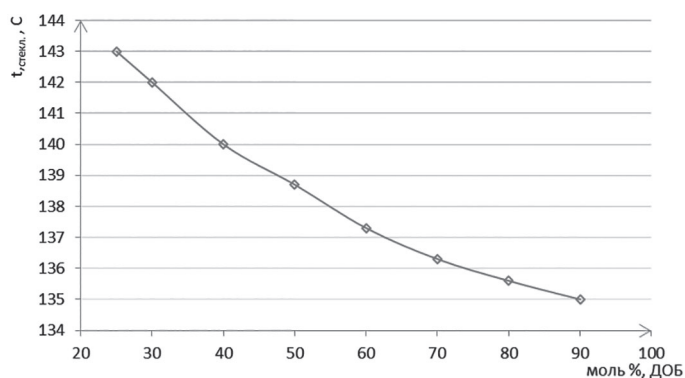


Рис. 8. Зависимость температуры стеклования СПЭЭК II от мольного соотношения диолов.

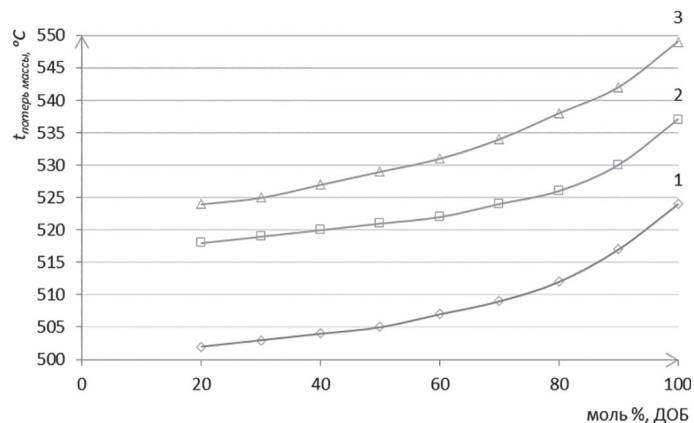


Рис. 9. Зависимость температуры потери массы (ТГА) сополиэфиркетона II от содержания 1,4-диоксибензола: 1 – 2%; 2 – 5%; 3 – 10%.

С ростом содержания 1,4'-диоксибензола в сополиариленкетонах имеет место повышение температур плавления (рис. 7) и уменьшение температуры стеклования (рис. 8).

Обратная картина имеет место для термостойкости (рис. 9), температуры 2, 5, 10% потеря массы возрастают с увеличением содержания 1,4'-диоксибензола.

Обобщение приводимых в представленной работе результатов позволяет сделать вывод о перспективности разработанных методов синтеза ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов. Особое значение имеют возможность сочетания в СПЭЭК растворимости и кристалличности, существенное упрощение и удешевление процессов синтеза, выделения и очистки конечных продуктов. В зависимости от поставленных конкретных задач, процессы поли- и сополиконденсации можно осуществлять как одностадийным, так и двухстадийным способом. Все это, вкупе с высокими значениями температурных и механических характеристик, позволяет рекомендовать синтезированные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D технологий.

Литература

1. Шарапов Д.С. Синтез и свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда карбоновых бисфенолов // Автореферат дисс. канд. хим. наук, Москва, 2006.
2. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Квашнин В.А. Сополиариленэфиркетоны на основе 4,4'-диоксифенила и фенолфталеина. Известия КБГУ – 2017, том 7, №2, с. 14–17.
3. Beev, A.A., Khashirova, S.Y., Beeva, D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ketones Derived From Hydroquinone. // Fibre Chemistry/March 2018. – Volume 49. – Issue 6, pp. 411–413. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9910-6>.
4. Патент РФ № 2505557. Способ получения полиэфиркетонов. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В. Оpubл. 27.01.2014 г. Бюл. №29.
5. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Shokumov, M.U., Alov V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synthesis by nucleophilic substitution reaction. Key Engineering Materials. 816 KEM, 2019, p. 9–13.
6. Патент РФ № 2693696. Оpubл. 04.07.2019 г. Ароматические сополиариленэфиркетоны и способ их получения. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К.
7. Патент РФ №2744894. Способ получения порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. Оpubл. 16.03.2021 г. Бюл. №8.
8. EP0001879 B2. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants. John Brewster Rose, Philip Anthony Staniland.
9. Пат. ФРГ № 3700808.
10. Пат. Японии № 61-176627.
11. Пат. РФ РФ № 2427591.
12. Пат. ФРГ № 3901072.
13. Пат. РФ №2470956.
14. Пат. США № 7217780.
15. Патент РФ № 2063404. Способ получения ароматических полиэфиров Оpubл. 10.07.1996 г. – Болотина, Чеботарев.
16. Патент РФ № 2063404. Мелкозернистый порошок полиариленэфиркетона. Оpubл. 20.03.2011 г. Бюл. №8.
17. Percec V., Wang J.H., Clough R.S. Mechanisms of the aromatic polyetherification reactions. // Macromol. Chem., Makromol. Symp. 1992. V.54/55, P. 275–312.
18. Благодатских И.В. Анализ молекулярной неоднородности сложных полимерных систем с использованием методов жидкостной хроматографии. // Дисс., на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М.: 2008 г.
19. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Коршак В.В. Исследование кислотно-основных свойств дифенолов в неводных средах // Поликонденсационные полимеры. Под. ред. д.х.н., проф. Микитаева А.К. Северо-Кавказский научный центр высшей школы. Нальчик, 1976, с. 163–179.
20. Осянин В.А., Климович Ю.Н. Окисление // Учебно-методическое пособие. Самара, 2014, с. 34.

Новые полинафтилимиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлор ариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов) с улучшенной растворимостью, термо- и огнестойкостью

New polynaphthylimides based on 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes and aroylene-bis(naphthalic anhydrides) with improved solubility, thermal and fire resistance

Р.М. КУМЫКОВ¹, А.Б. ИТТИЕВ¹, К.В. БАМБЕТОВ²

R.M. KUMYKOV¹, A.B. ITTIEV¹, K.V. BAMBEV²

¹ Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова, г. Нальчик

² Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, г. Москва

¹ Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nal'chik

² I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

kumykov.pga@mail.ru

Не описанные ранее растворимые полинафтилимиды получены взаимодействием 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов с ароилен-бис(нафталевыми ангидридами), содержащими дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы. Изучено влияние вводимых в ароматические ядра атомов хлора, дихлорэтиленовых, карбонильных и метиленовых группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.

Ключевые слова: полинафтилимид, полициклоконденсация, огнестойкость, растворимость, катализатор

Soluble polynaphthylimides not previously described were obtained by reacting 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes with aroylene-bis(naphthalic anhydrides) containing dichloroethylene, ether, and carbonyl groups. The influence of introduced chlorine atoms into aromatic nuclei, dichloroethylene, carbonyl and methylene groups between the phenyl nuclei of the central fragments of macromolecules on the solubility, thermal and strength properties of the synthesized polymers has been studied.

Keywords: polynaphthylimide, polycyclocondensation, fire resistance, solubility, catalyst

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-10-12

Введение

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–3], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полинафтилимиды (ПНИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4–6]. Однако следует отметить, что ПНИ, базирующиеся на наиболее доступных диаминах и диангидридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия. Улучшение плавкости и растворимости ПНИ без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них «кардовых» группировок [7], объемистых заместителей типа фенильных [8] или феноксидных [9–11], а также гибких «мостиковых» фрагментов [11–13]. Два последних подхода [9–13] представляются более эффективными и применительно к синтезу ПНИ с повышенной растворимостью в органических растворителях со значительной разницей между температурами размягчения и начала деструкции.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания ПНИ, содержащих комбинации объемистых заместителей и гибких «мостиковых» группировок за счет использования в качестве исходных соединений диангидридов – 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона, 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)-фенил]этилена, а также диаминов, содержащих одновременно объемистые атомы хлора в ароматических ядрах и гибкие «мостиковые» группы, в частности 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)кетон и 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)метан.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров

Диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена ($T_{пл.} = 267–268^{\circ}\text{C}$), 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона ($T_{пл.} = 313–314^{\circ}\text{C}$) и 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида ($T_{пл.} = 309–310^{\circ}\text{C}$) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенон и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенилметан были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16–19]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой; $T_{пл.} = 143–144^{\circ}\text{C}$, $164–166^{\circ}\text{C}$, $106–107^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Синтез полимеров

Синтез полинафтилимидов на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов) был осуществлен в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в м-крезоле в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили при температуре $140–170^{\circ}\text{C}$ в течение 7 часов, затем температуру поднимали до $190–200^{\circ}\text{C}$ и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. Полимер выделяли из реакционной массы высаживанием в метанол.

Исследование полимеров

Приведенные вязкости ПНИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в МП при 25°C с применением вискозиметра Оствальда. ИК-спектры ПНИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5–6 мк.

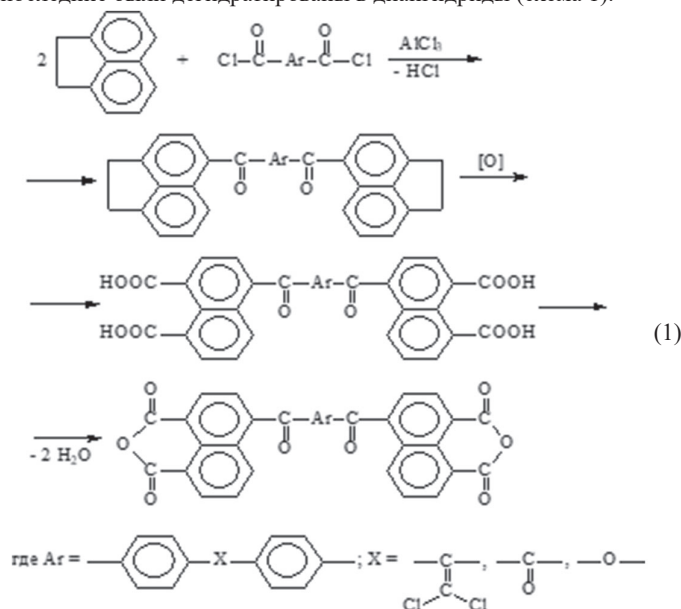
Термостойкость ПНИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения

проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы ПНИ.

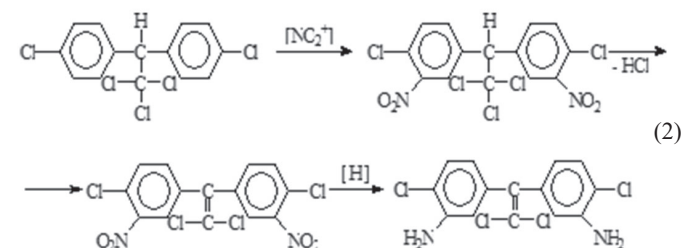
Температуры размягчения ПНИ определяли на приборе Цейтлина. Кислородные индексы ПНИ определяли на приборе Stanton-Rekraft.

Обсуждение результатов

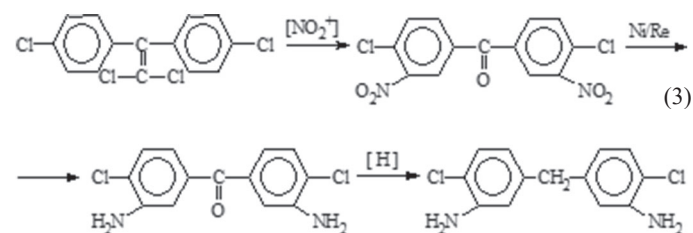
Метод получения ароилен-бис(нафтаlevых ангидридов) представляет собой трехстадийный процесс [14, 15]. На первой стадии из двух молей аценафтена и дихлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях реакции Фриделя-Крафтва были получены бис-аценафтилы, которые затем окисляли до бис-(нафтаlevых кислот), а последние были дегидратированы в диангидриды (схема 1).



1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен был получен в результате постадийного процесса [16–19] (схема 2), включающего конденсацию хлораля с двукратным мольным количеством хлорбензола [16]; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана [17, 18]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилена [19]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилена [19].

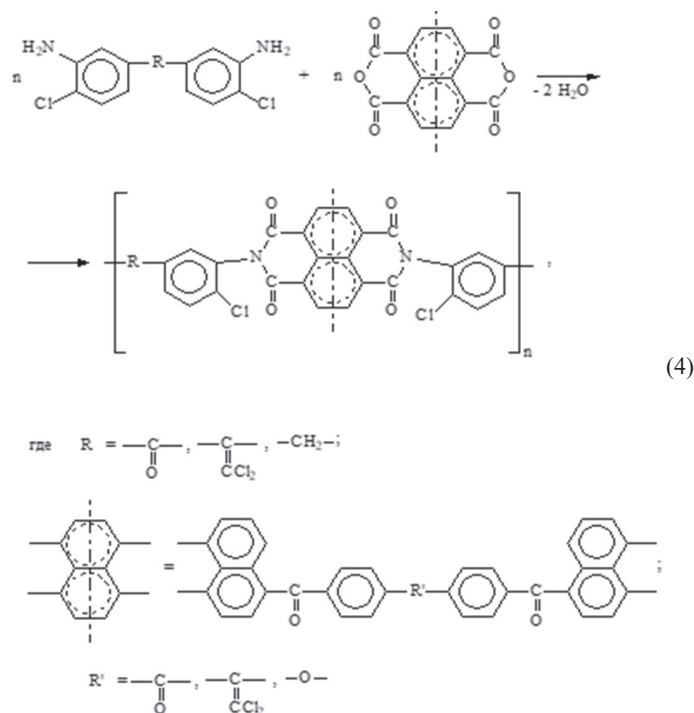


В результате нитрования 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилена был получен 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон, восстановленный далее до 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенона, и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенил метан (схема 3).



Строение всех полученных полупродуктов и целевых мономеров подтверждено данными элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Синтез ПНИ был осуществлен взаимодействием диаминодихлорариленов с ароилен-бис(нафтаlevыми ангидридами в соответствии со следующей схемой (4):



Реакцию осуществляли высокотемпературной каталитической одностадийной восстановительной полигетероциклизацией (универсальный метод синтеза А.Л. Русанова гетероциклических полимеров) в *m*-крезоле. Реакции проводили в присутствии катализатора – бензойной кислоты, сначала при температуре 140°C в течение 7 часов, затем температуру поднимали до 170–180°C и продолжали перемешивание в атмосфере азота еще 14 часов. В итоге продукт реакции с течением времени гомогенизируется и остается гомогенным на всем протяжении процесса, приводя к получению полимеров, структуры которых подтверждены данными ИК-спектрального анализа.

В ИК-спектрах полинафтилимидов содержатся максимумы поглощения в области 1705–1715 см⁻¹, обусловленные наличием в молекуле третичного атома азота. В спектрах всех ПНИ отсутствуют максимумы поглощения в области 1740–1780 см⁻¹ и 3200–3400 см⁻¹, характерные для концевых ангидридных и аминогрупп соответственно [20]; а также полосы поглощения в области 2500–3300 см⁻¹, присущие карбонильным и амидным группам промежуточных пери-карбоксиамидов.

Эти данные свидетельствуют о высокой степени циклизации полученных полинафтилимидов, то есть об отсутствии в макромолекулах полимеров недоциклизованных звеньев.

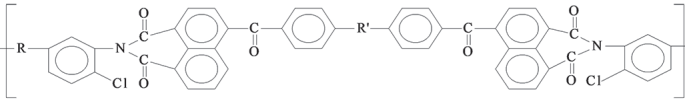
Все синтезированные ПНИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях – МП, ДМФА, а некоторые даже в хлорформе. Повышенная растворимость рассматриваемых ПНИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана с наличием в их макромолекулах объемистых атомов хлора в ароматических ядрах диаминового фрагмента и дихлорэтиленовых групп, способствующих, согласно работам [12, 13], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров.

Приведенные вязкости растворов синтезированных ПНИ в МП лежали в пределах 0,47–0,67 дл/г (табл. 1). Сравнительно низкие вязкостные характеристики рассматриваемых ПНИ, вероятно, объясняются пониженной нуклеофильностью исходных диаминодихлорариленов, связанной с электронодонорным характером «мостиковых» карбонильной и дихлорэтиленовых группировок; с электрооакцепторным характером атомов, находящихся в *o*-положениях к аминогруппам; с экранированием аминогрупп хлорными *o*-заместителями.

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (табл. 1), составляли 210–290°C. Изучение температур деструкции, осуществленное с применением метода ДТГА, показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПНИ теряли 5% исходной массы в температурном интервале 480–530°C (табл. 1), причем ПНИ

с карбонильными группами были более термостойки, чем ПНИ с дихлорэтиленовыми группами, на 30–50°C, что вероятно, объясняется большим содержанием хлора на условную единицу молекулярной массы.

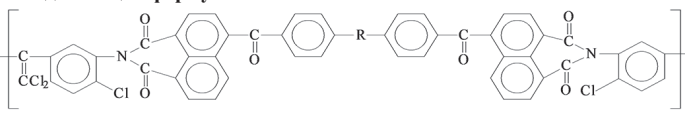
Таблица 1. Некоторые характеристики полинафтилимидов общей формулы:

					
–R–	–R'–	$\eta_{пр.}$, дл/г	$T_{разм.}$, °C	$T_{5\%}$, °C	КИ, %
		0,62	210	480	62,5
		0,57	248	520	54,0
–CH ₂ –		0,58	245	510	55,8
		0,67	242	490	56,0
		0,47	290	530	34,0
–CH ₂ –		0,51	270	510	38,4

Примечание: $\eta_{пр.}$ определяли в N-метил-2-пирролидоне (0,5 г/100 мл) при 25°C.

Несмотря на невысокие вязкости, все ПНИ, приведенные в схеме 4 и табл. 1, образуют из растворов в МП пленки, которые характеризуются умеренными деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

Таблица 2. Некоторые характеристики пленок на основе полинафтилимидов общей формулы:

				
–R–	Исходные прочностные характеристики при 25°C		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250°C	
	δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
	130	21	132	19
	120	19	122	17

Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч. при температуре 250°C не привело к существенной потере прочностных свойств пленок, более того, термостарение пленок, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки, приводило к некоторому возрастанию ее разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения, это может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждаться по двойной связи $>C=CCl_2$.

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал (табл. 1), что введение атомов хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели использование систем с 1,1-дихлорэтиленовыми группами. Правда, наибольшей огнестойкостью обладают полимеры, содержащие в макромолекуле одновременно объемные атомы хлора и 1,1-дихлорэтиленовые группы. В частности, у полинафтилимида на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[(3-амино-4-хлорфенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил)фенил]этилена КИ составляет 62,5 (табл. 1).

Литература

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ, 2007.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 327.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. Practical Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 11.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды. Пласт. массы. 1991. №11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлорала. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 6. С. 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction. Polym. Polym. Compos. 2012. V.20. P. 845–852.
7. Kobayashi. Sh., Mullen K. Polyetherimide/ Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10.
8. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологирев А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных простых ароматических олигоэфиров и полиэфиров. Пласт. массы. 2008. №10. С. 17–20.
9. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала и ДДТ. Материаловедение, 2008, №2. С. 34–37.
10. Беломина Н.М., Bruma M., Damaceanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил) – 1,1, 3,3-тетраметил диликсана. Высокомолек. соед., 2010. T52(A). №4. С. 1–4.
11. Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфтал-имиды на основе производных хлорала. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т.54. вып. 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологирев А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Изд-во Lambert. 2018. 150 С.
13. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоилбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т.62. вып. 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые ароил-бис-(нафталевые ангидриды) и полинафтоилбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе. Пласт. массы, 2008, №6. С. 21–23.
15. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирфталевые ангидриды) и полиэфирфтал-имиды с улучшенной растворимостью на их основе. Пласт. массы, 2007, №10, С.17–20.
16. Кумыков Р.М., Игтiev А.Б. Новые хлорсодержащие полиарил-ен-эфир и полиарил-ен-эфиркетоны на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлорала. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т.62. вып. 11. С. 14–19.
17. Кумыков Р.М., Игтiev А.Б., Бамбетов К.В. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. вып. 7. С. 4–20.
18. Русанов А.Л., Батиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы. Пласт. массы 1982. №8. С. 14.
19. Кумыков Р.М., Вологирев А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т.61. вып. 2. С. 4–14.
20. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. вып. 6. С. 4–14.

Термический синтез наночастиц серебра в карбоксиметилхитине

Thermal synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin

Л.Н. ШИРОКОВА, В.А. АЛЕКСАНДРОВА, Г.Н. БОНДАРЕНКО

L.N. SHIROKOVA, V.A. ALEXANDROVA, G.N. BONDARENKO

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

shirokova@ips.ac.ru

Осуществлен синтез наночастиц серебра методом термохимического восстановления ионов серебра с использованием в качестве матрицы и стабилизатора 6-О-карбоксиметилхитина. На основе анализа данных УФ-ВИД-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии удалось подтвердить наличие наночастиц серебра в системе, а также определить их размер и форму. С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии показано, что карбоксильные группы 6-О-карбоксиметилхитина способны взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности частиц, обеспечивая их стабилизацию.

Ключевые слова: карбоксиметилхитин, наночастицы серебра, химическое восстановление, термический синтез, оптические свойства, ПЭМ, ИК-Фурье спектроскопия

The synthesis of silver nanoparticles was carried out by the method of thermochemical reduction of silver ions using 6-O-carboxymethyl chitin as a matrix and stabilizer. Based on the analysis of UV-VIS spectroscopy and transmission electron microscopy data, it was possible to confirm the presence of silver nanoparticles in the system, as well as to determine their size and shape. Using the FTIR spectroscopy, it was shown that the carboxyl groups of 6-O-carboxymethyl chitin are able to interact with positively charged clusters and atoms of the particle surface, ensuring their stabilization.

Keywords: carboxymethyl chitin, silver nanoparticles, chemical reduction, thermal synthesis, optical properties, TEM, FTIR

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-13-15

Введение

Одним из перспективных методов получения нанокомпозитов с наночастицами серебра является синтез наночастиц в растворе полимера. Полимер в таком процессе играет роль полимерной матрицы, которая принимает участие в формировании наночастиц серебра и их стабилизации. Ранее нами были исследованы различные методы получения наночастиц серебра в матрице 6-О-карбоксиметилхитина (КМХ), такие как радиационно-химический, микроволновый и микроволновый гидротермальный методы синтеза [1–3]. Однако для осуществления указанных процессов необходимо специальное дорогостоящее оборудование.

В настоящей работе было использовано термическое восстановление ионов серебра в матрице водорастворимого производного хитина – КМХ, который выступает как восстановитель ионов и стабилизатор наночастиц серебра. Известно, что КМХ характеризуется комплексом свойств, таких как нетоксичность, биodeградируемость, биосовместимость и др. К числу достоинств этих полимеров относится возможность получения на их основе пленок, волокон, гидрогелей и др. Это обуславливает целесообразность их применения для создания нанокомпозитных материалов, проявляющих выраженную бактерицидную активность.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы

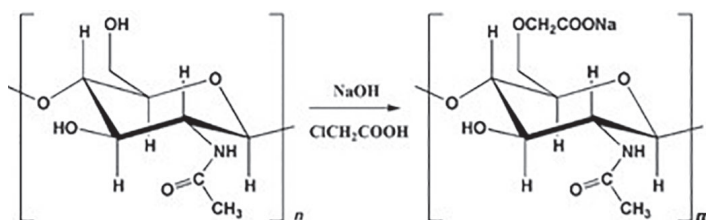
В работе использовали хитин производства ЗАО «Биопрогресс».

Все другие химические вещества (гидроксид натрия, монохлоруксусная кислота, изопропанол) были аналитической чистоты и использовались без дальнейшей очистки.

Синтез 6-О-карбоксиметилхитина

Водорастворимое производное хитина – КМХ с $M_w 80$ кДа и степенью карбоксиметилирования 1,0 получали из хитина в форме соли, как описано в [4]. В качестве карбоксилирующего агента использовали монохлоруксусную кислоту CH_2ClCOOH , которой обрабатывали предварительно активированный хитин в присутствии

избытка гидроксида натрия NaOH в водно-спиртовой среде при повышенной температуре 72°C.



Среднемассовую молекулярную массу карбоксиметилированного хитина оценивали с помощью метода седиментации на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (MOM Hungarian Optical Works, Венгрия) оснащенной рефрактометрической оптической системой Philpot – Svenson. Скорость вращения ротора ультрацентрифуги 5000 об/мин.

Получение наночастиц серебра в матрице 6-О-карбоксиметилхитина

Синтез наночастиц серебра проводили в водном растворе КМХ (0,5 мас.%), в который добавляли водный раствор AgNO_3 до достижения концентрации 3,5 или 7,0 ммоль/л в растворе КМХ. Полученный раствор, содержащий КМХ и AgNO_3 , подвергали термической обработке на установке, позволяющей контролировать температуру рабочего раствора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 85°C в течение 30 мин.

Методы исследования

Электронные спектры регистрировали на УФ-ВИД спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм при 20°C, раствор сравнения – бидистиллированная вода. Микрофотографии получали на электронном микроскопе Leo ab Omega (Carl Zeiss, Германия).

Образцы полимерных систем исследовали на ИК-Фурье-спектрофотометре IFS/66V (Bruker, Германия) пленочным методом на

чипе и по методике отражения с поверхности образца в диапазоне 4000–400 см^{-1} при 20°C.

Результаты и их обсуждение

В результате термохимического восстановления ионов серебра в матрице КМХ были получены коллоидные растворы, содержащие наночастицы серебра, что подтверждают данные спектрофотометрических измерений. На рис. 1 представлены электронные спектры КМХ с наночастицами серебра (с максимумом полосы поглощения 0,60 и 1,65 при длине волны 420–440 нм), полученные на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4 согласно изотермической сорбции ионов серебра в растворе солевой формы КМХ [5].

Поглощение, отн. ед.

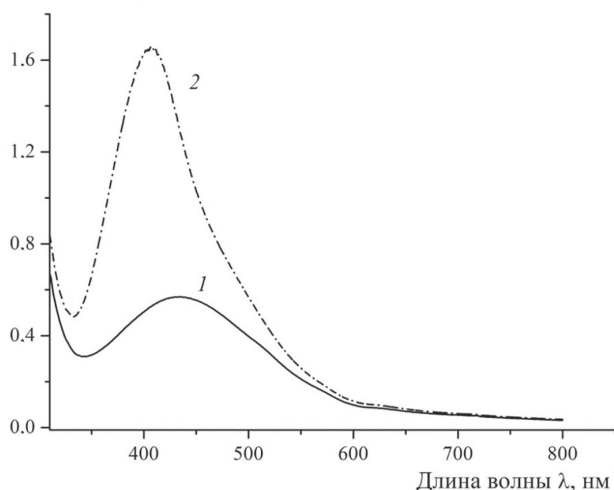


Рис. 1. Электронные спектры коллоидного раствора, полученного при термическом синтезе наночастиц серебра в матрице КМХ при степени заполнения ионами серебра КМХ 0,2 (1) и 0,4 (2).

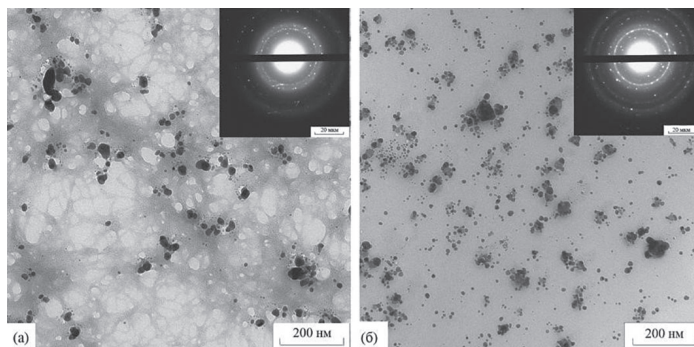


Рис. 2. Электронные микрофотографии и соответствующие им дифракционные картины пленок из водных коллоидных систем КМХ – наночастицы серебра при степенях заполнения 0,2 (а) и 0,4 (б).

Интенсивность

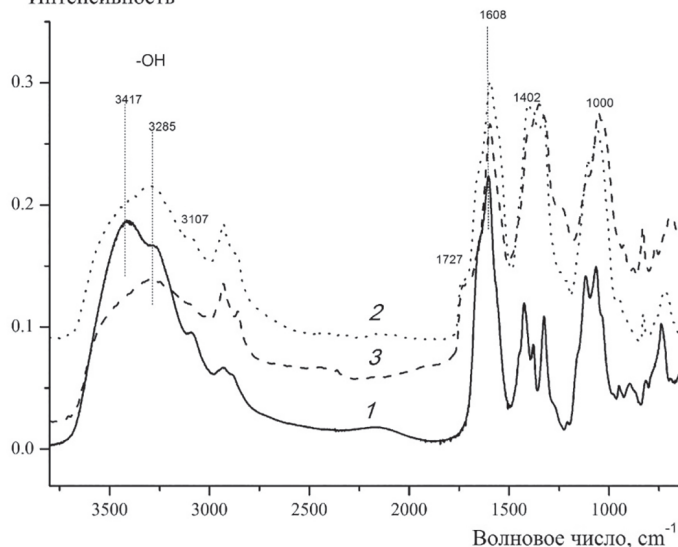


Рис. 3. ИК-спектры КМХ (1) и коллоидного раствора, полученного при термическом синтезе наночастиц серебра в матрице КМХ при степени заполнения ионами серебра КМХ 0,2 (2) и 0,4 (3).

На электронных микрофотографиях этих систем (рис. 2) видно, что для КМХ при степенях заполнения 0,2 (рис. 2а) и 0,4 (рис. 2б) образуются наночастицы серебра размером 20–30 нм (для степени заполнения 0,2) и 10–15 нм (для степени заполнения 0,4) сферической формы. На микродифрактограммах (рис. 2а и 2б) присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической решетке металлического серебра.

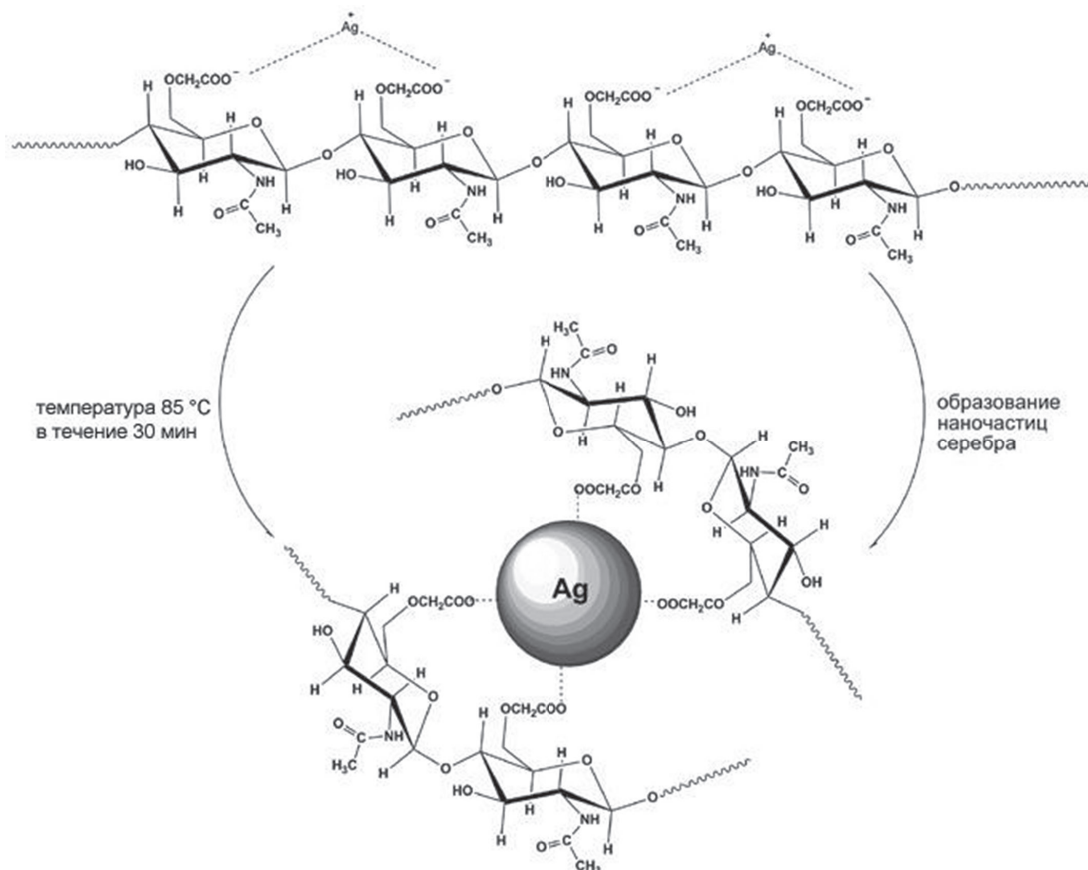
На рис. 3 представлены ИК-Фурье-спектры КМХ (рис. 3-1) и коллоидные растворы КМХ с наночастицами серебра, полученные на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 (рис. 3-2) и 0,4 (рис. 3-3). Полоса от валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилат-ионе 1608 см^{-1} незначительно сдвинута в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, но остается самой интенсивной полосой в спектре.

Полосы в области 1400 и 1000 см^{-1} , характеризующие угловые колебания в карбоксилат-ионе $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, резко увеличиваются по интенсивности и незначительно сдвигаются по сравнению со спектром натриевой соли КМХ. Все указанные изменения в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, могут происходить за счет несколько другой поляризации связей в карбоксилат-ионе. Усиление поляризации (увеличение зарядов на атомах С и О) должно приводить к резкому увеличению интенсивностей полос в ИК-спектре, а сдвиги максимумов полос являются следствием изменения величины валентных углов в карбоксилат-ионе. Именно это явление можно наблюдать в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра при степенях заполнения 0,2 и 0,4 по сравнению со спектром натриевой соли КМХ в области поглощения валентных колебаний (1600 см^{-1}) и деформационных колебаний (1000 см^{-1}) и частично (1400 см^{-1}), которые могут происходить за счет взаимодействия КМХ с поверхностью наночастиц серебра (Схема). Карбоксильные группы поликислот способны также взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности частиц, обеспечивая их стабилизацию [6].

Широкие полосы валентных колебаний связей $-\text{OH}$ в спектрах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4 (3286 см^{-1}), сдвинуты в область длинных волн по сравнению с максимумом полосы в спектре натриевой соли КМХ (3417 см^{-1}), хотя в этом спектре в области 3286 см^{-1} проявляется плечо. Такое поведение полос в области поглощения связей $-\text{OH}$ можно объяснить следующим образом. В солевой форме КМХ существуют $-\text{OH}$ группы двух или даже трех типов по степени ассоциации. Наиболее ассоциированные (самые сильные водородные связи) дают очень слабую полосу (плечо) в области 3025 см^{-1} . Таких связей немного и приблизительно одинаковое количество во всех трех образцах. Группы $-\text{OH}$ менее ассоциированные (водородные связи средней силы) дают полосу 3285 см^{-1} , и они преимущественно существуют в образцах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4. Самые слабо ассоциированные связи $-\text{OH}$ (полоса 3417 см^{-1}) проявляются больше всего в спектре солевой формы КМХ, в спектрах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра при степенях заполнения 0,2 и 0,4 в этой области только слабый перегиб. Можно заключить, что в образцах коллоидных растворов при степенях заполнения 0,2 и 0,4 общая степень ассоциации возрастает в сравнении с образцом исходного КМХ. Это может происходить, если в этих образцах возрастает отрицательный заряд на атомах кислорода, тогда водородные связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ в системе усиливаются, связь $-\text{O}-\text{H}$ ослабевает (растягивается), и полоса от нее в ИК-спектре смещается в длинноволновую область. В спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, проявляется полоса 1725 см^{-1} от свободной карбоксилатной группы ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), в спектре исходного КМХ такая полоса отсутствует.

Выводы

Таким образом, показано, что термическое воздействие на раствор КМХ, содержащий ионы серебра, приводит к образованию наночастиц серебра, размер которых можно регулировать путем



изменения степени заполнения макромолекулы КМХ ионами серебра. Поскольку при проведении термического синтеза наночастиц серебра используют экологически безопасные вещества, этот метод относится к зеленой химии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИХХС РАН по теме 3 «Материалы, нанокompозиты и адгезивы на основе полимеров: синтез, модификация, структура, свойства, создание функциональных материалов на их основе» (номер государственной регистрации 075-00660-21-00).

Литература

1. Shirokova L.N., Alexandrova V.A. Radiation-chemical synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 464. №2. P. 234–237.
2. Широкова Л.Н., Бондаренко Г.Н., Бессонов И.В. Микроволновый синтез наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина в присутствии глюкозы // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. №1–3. С. 107–109.
3. Alexandrova V.A., Shirokova L.N., Sadykova V.S., Baranchikov A.E. Antimicrobial activity of silver nanoparticles in a carboxymethyl chitin matrix obtained by the microwave hydrothermal method // Appl. Biochem. Microbiol. 2018. V. 54. №5. P. 496.
4. Wongpanti P., Sanchavanakit N., Supaphol P., Tokura S., Rujiravanit R. Preparation and characterization of microwave-treated carboxymethyl chitin and carboxymethyl chitosan films for potential use in wound care application // Macromol. Biosci. 2005. V. 5. №10. P. 1001–1012.
5. Aleksandrova V.A., Shirokova L.N. Radiation-chemical reduction of silver ions in polyelectrolyte matrix–carboxymethyl chitin// Polym. Sci., Ser. B. 2018. V. 60, №6, P. 727.
6. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. №5. С. 308–314.

Физико-химические свойства простых и сложных полиэфироксиматов**Physico-chemical properties of polyesteroximate and polyetheroximate***Ю.И. МУСАЕВ, Э.Б. МУСАЕВА**YU.I. MUSAEV, E.B. MUSAEVA*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after H.M.Berbekov, Nal'chik, Russia

musaev41@mail.ru

Изучены физико-химические свойства полифениленэфирформальоксимата (ПЭФО) и полифениленэфирарилатоксимата (ПЭАО). Установлено, что синтезированные ПЭФО и ПЭАО устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, физико-химические свойства, полифениленэфирформальоксимат, полифениленэфирарилатоксимат

The physico-chemical properties of polyphenyleneesterformaloxymate (PEFO) and polyphenyleneetherarylateoxymate (PEAO) have been studied. It has been established that the synthesized PEFO and PEAO are resistant to aggressive media, are good electrical insulators, have high thermal stability and good dielectric characteristics.

Keywords: diketoxime of 4,4'-diacetyldiphenyl ester, polyphenyleneesterformaloximate, polyphenyleneetherarylateoximate, physico-chemical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-16-19

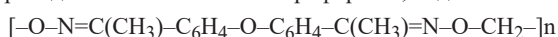
Введение

Среди различных классов полимеров важное место занимают простые и сложные полиэфиры, чье производство бурно развивается в последнее время. Ароматические полиформали и полиарилаты, благодаря комплексу механических, термических и химических свойств, размерной стабильности и незначительной ползучести, пригодны к переработке традиционными методами (экструзией и литьем под давлением) и, следовательно, могут быть использованы как конструкционные материалы при изготовлении изделий специального назначения [1, 2].

В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся работы в области синтеза и исследования свойств ароматических полиформалей и полиарилатов на основе различных дигидроксилсодержащих мономеров. Синтез таких полиэфиров, обладающих новым сочетанием химических фрагментов полимерной цепи, на наш взгляд, позволит в широких пределах варьировать химическое строение, а, следовательно, структуру и свойства синтезируемых полимеров, длину и сочетания гибких и жестких блоков.

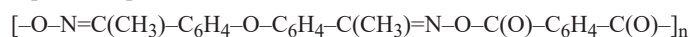
Кетоксимы общей формулы $R(R^1)C=N-OH$ (R, R^1 = алкил-, алкил-, арил-, аралкил, гетарил) – производные кетонов и гидроксил-амины. Они содержат подвижный атом водорода в $-OH$ группе и во многом напоминают спирты, а по кислотности – фенолы; дикетоксимы могут быть использованы в реакциях нуклеофильного замещения SN_2 при синтезе полиформальоксиматов и реакциях полиэтерификации при синтезе полиарилатоксиматов.

Поскольку дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида можно использовать в реакциях неравновесной поликонденсации при синтезах простых и сложных ароматических полиэфиров, нами были разработаны способы получения новых полифениленэфироксиматов. На основе калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира и хлористого метилена в среде диметилсульфоксида нами был синтезирован полифениленэфирформальоксимат ПЭФО [3] с приведенной вязкостью в хлороформе 0,61 дЛ/г:



Полифениленэфирарилатоксимат ПЭАО (приведенная вязкость 0,83 дЛ/г, растворитель – смесь фенол:тетрахлорэтан) был получен методом акцепторно-каталитической полиэтерификации [4]

в среде диоксана в присутствии триэтиламина из дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира и смеси дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот:



Строение ПЭФО и ПЭАО было доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии, элементарным анализом.

Экспериментальная часть

Определение элементного состава мономеров и полимеров. Элементарный анализ проводился в Институте органической химии им. Зелинского РАН на хромато-масс-спектрометре MSD 5972A фирмы Hewlett-Packard (Германия).

ИК-спектроскопия мономеров и полимеров. ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 с компьютерной системой управления, производства АО «СПб Инструментс» (Санкт-Петербург). Частотная область исследования 400–5000 cm^{-1} . Режим работы прибора: разрешение – 4 cm^{-1} , число сканов – 10, отношение сигнал:шум > 1300. Образцы перед измерением пресовались в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 473 К (200°C) бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Получение пленок полимеров. Пленки полимеров были получены методом полива 5%-ного раствора полимера в хлороформе на гладкую целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Полученные пленки высушивались в вакууме при постепенном, в течение 3 часов, повышении температуры от комнатной до 50°C. Затем пленки полимеров выдерживали в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Метод турбидиметрического титрования. Исследование полидисперсности полимеров проводилось методом турбидиметрического титрования. Титрование проводили на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0,05 г/л; в качестве осадителя служил изопропиловый спирт. Титрование во всех случаях проводили в пробирке, термостатированной при 20°C, при постоянной интенсивности перемешивания.

Термомеханический анализ проводился на приборе УИП-70 при постоянной нагрузке (напряжение сжатия 0,08 МПа) по методике [5]. За температуру размягчения полимера принимали точку пере-

сечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца 25 мг, среда – воздух.

Диэлектрические свойства полученных полимеров исследовали методом диэлектрических потерь. Исследования проводили с помощью моста переменного тока с цифровым отсчетом марки Р-5058 при частотах 10^3 и 10^4 Гц в интервале температур 293–523 К (20–250°C). Погрешность в измерениях диэлектрической проницаемости составляла 3%, а тангенса угла диэлектрических потерь – не более 5%.

Испытания на электрическую прочность. Испытания на электрическую прочность полученных полимеров проводили на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01, входящем в состав анализатора АМ-А-02Ф1.

Показатель текучести расплава (ПТР). Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по методу, стандартизованному ГОСТ 11645-73. Для оценки значения ПТР использовался прибор ИИРТ-М2. За результат испытаний принималось среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышало 5%.

Исследование химстойкости полимеров проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м. Химическая стойкость образцов оценивалась по изменению их массы в зависимости от времени экспозиции в соответствии с ГОСТ 12020-72.

Исследование кристалличности полимеров проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемка велась в интервале углов $\theta = 7-45^\circ$ с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса.

Обсуждение результатов

Для характеристики физико-химических свойств синтезированных полимеров нами был проведен комплекс физико-химических исследований.

Анализ данных турбидиметрического титрования показал, что нами получены полиэфирформальоксимат (ПЭФО) и полиэфирарилатоксимат (ПЭАО) невысокой полидисперсности: дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения как ПЭФО, так и ПЭАО (рис. 1, 2) имеют один четко выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимеров.

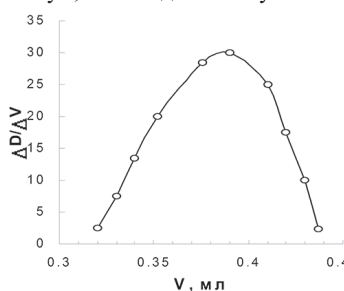


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования ПЭФО.

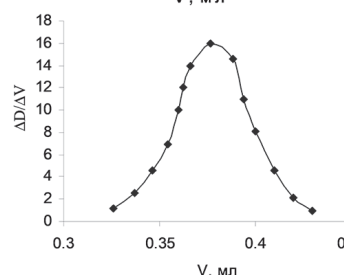


Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования ПЭАО.

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного на приборе ДРОН-6, показывают, что в синтезированном ПЭФО, наряду с аморфной составляющей, присутствует и кристаллическая фаза. В ПЭАО содержание кристаллической фазы намного больше; возможно, это объясняет худшую, по сравнению с ПЭФО, растворимость ПЭАО в хлорированных растворителях (хлороформ, дихлорэтан, метилхлорид). На рис. 3, 4 приведены рентгенограммы порошков ПЭФО и ПЭАО.

Синтезированные нами ПЭФО и ПЭАО проявили хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред (H_2SO_4

(10%, 30%), $HCl_{конц}$, а также $NaOH$ (10%, 50%) в случае ПЭФО) при $T = 296 \pm 2$ К, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образцов (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов полиэфирформаль-оксимата практически не наблюдалось, а после 28-суточной экспозиции потери массы образцов ПЭФО составили не более 1,4%.

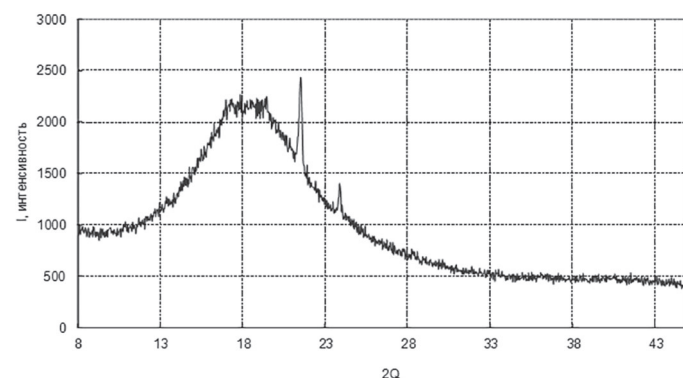


Рис. 3. Рентгенограмма порошка полиэфирформальоксимата ПЭФО.

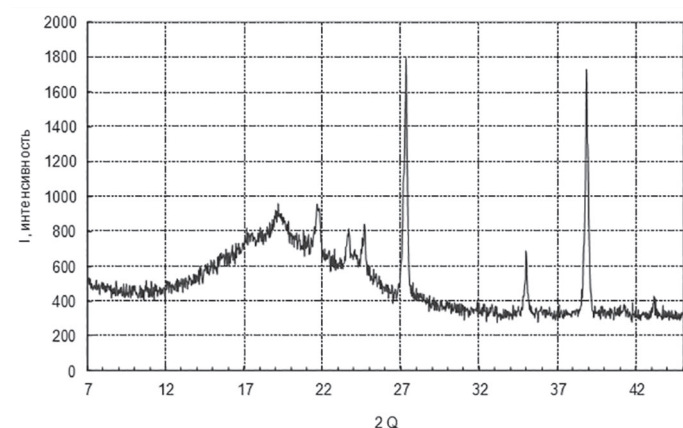


Рис. 4. Рентгенограмма порошка полиэфирарилатоксимата ПЭАО.

При исследовании химической стойкости полиэфирарилатоксимата установлено, что разбавленные растворы кислот на ПЭАО существенно не влияют; об этом свидетельствует отсутствие значительного изменения в массе образцов ПЭАО через 24 часа и небольшая потеря в массе, не превышающая 2%, после 28-суточной экспозиции. В то же время ПЭАО менее стойки к разбавленным растворам щелочей. Полученные данные о химической стойкости ПЭФО и ПЭАО (табл. 1) являются характерными для простых ароматических полиэфиров и полиарилатов [6].

В концентрированной серной кислоте все образцы синтезированных полимеров растворялись через сутки.

Таблица 1. Химическая стойкость ПЭФО и ПЭАО.

Полимер	Время экспозиции, ч	Изменение веса, %				
		H_2SO_4		HCl	$NaOH$	
		10	30	36,5	10	50
ПЭФО	24	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	720	-1,26	-1,88	0,82	1,30	1,40
ПЭАО	24	0,00	0,00	0,00	0,76	1,39
	720	1,83	1,92	1,53	11,36	20,97

Термомеханические свойства ПЭФО и ПЭАО изучены на таблетках толщиной ≈ 80 мкм, полученных методом прессования. Таблетки сушили в вакууме при 323 К до постоянной массы. Исследования проводили при постоянной нагрузке и линейном программировании нагрева со скоростью 4 град/мин (рис. 5, 6).

Характер термомеханических кривых ПЭФО и ПЭАО указывает на то, что исследуемые полимеры являются достаточно жесткими и обладают высокими температурами стеклования и течения. Температура стеклования ПЭФО $\approx 371-373$ К, температура течения ≈ 451 К, при этом до 473 К процесс структурирования не наблюдается. Температура стеклования ПЭАО ≈ 393 К, температура течения ≈ 468 К, что несколько выше, чем у ПЭФО. Этот

факт хорошо согласуется с литературными данными о термомеханических характеристиках простых полиэфиров и полиарилатов [7, 8]. Следует отметить, что на термомеханической кривой ПЭАО (рис. 6) в интервале температур 400–460 К имеется перегиб, появление которого объясняется наличием области высокой эластичности, на что также указывается в литературе [7].

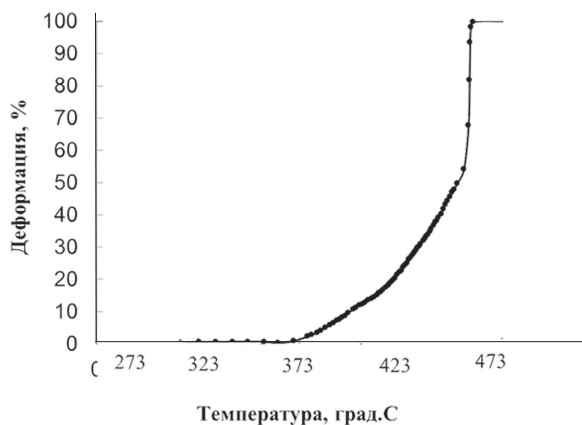


Рис. 5. Термомеханическая кривая полифениленэфирформальоксимата.

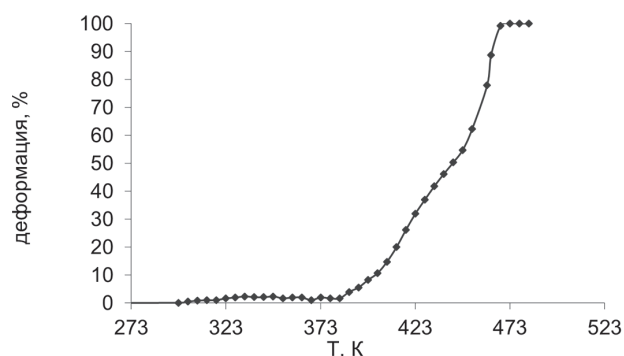


Рис. 6. Термомеханическая кривая полифениленэфирарилатоксимата ПЭАО.

Методом ДСК были определены температуры стеклования и плавления синтезированных нами ПЭФО и ПЭАО. Полученные результаты хорошо согласуются с термомеханическими и диэлектрическими данными. Следует отметить, что структурные переходы, предсказанные моделированием по методу инкрементов, согласуются в пределах 5% с данными ДСК и термомеханического анализа (см. табл. 2.)

Проведенные испытания на электрическую прочность на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01 при комнатной температуре показали, что полиэфирформальоксимат и полиэфирарилатоксимат не проводят электрического тока даже при приложении к ним разности потенциалов в 3000 В, т.е. являются хорошими диэлектриками.

Таблица 2. Температуры стеклования и течения синтезированных полимеров, определенные различными способами.

Полимер	T_g , К			T_f , К		
	расч.	ТМ	ДСК	расч.	ТМ	ДСК
ПЭФО	368,21	371	365,2	470,11	451	452,7
ПЭАО	398,16	393	395,4	457,47	468	461,8

Проведенные диэлектрические испытания ПЭФО свидетельствуют о том, что в интервале температур 353–433 К проявляются два высокотемпературных дипольно-сегментальных релаксационных перехода (рис. 7), т.е. на фоне зависимости $\text{tg} \delta = f(T)$ появляются максимумы при $T = 368$ К и $T = 409$ К.

Для ПЭАО в интервале температур 430–470 К имеется один дипольно-сегментальный релаксационный переход (рис. 8), природа которого выясняется. Температура начала сквозной проводимости ПЭАО ≈ 470 К.

Сравнительный термический анализ ПЭФО и ПЭАО показал, что синтезированные нами полимеры обладают хорошей термической стойкостью. В частности, температура полной деструкции ПЭФО (рис. 9, таб. 3) на воздухе $T_d \approx 963 - 973$ К. В аргоне коксо-

вый остаток составил 45% при 998 К. В то же время, исследование термостойкости ПЭАО показало, что коксовый остаток на воздухе составил $\approx 5\%$, тогда как в аргоне коксовый остаток ПЭАО составил $\approx 48\%$ при 998 К (рис. 10, табл. 4).

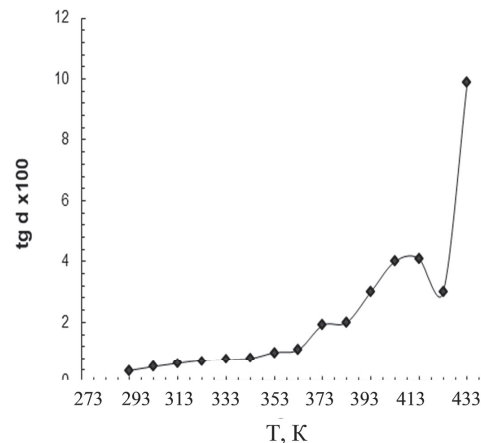


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) для ПЭФО.

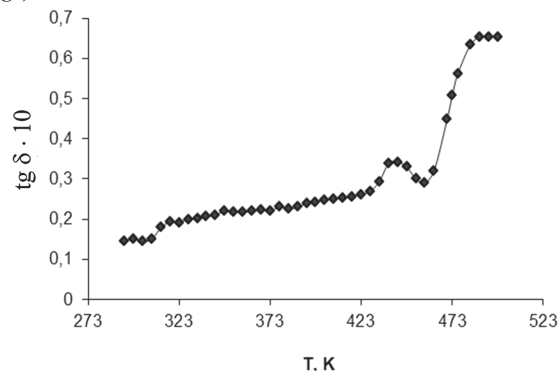


Рис. 8. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) для ПЭАО.

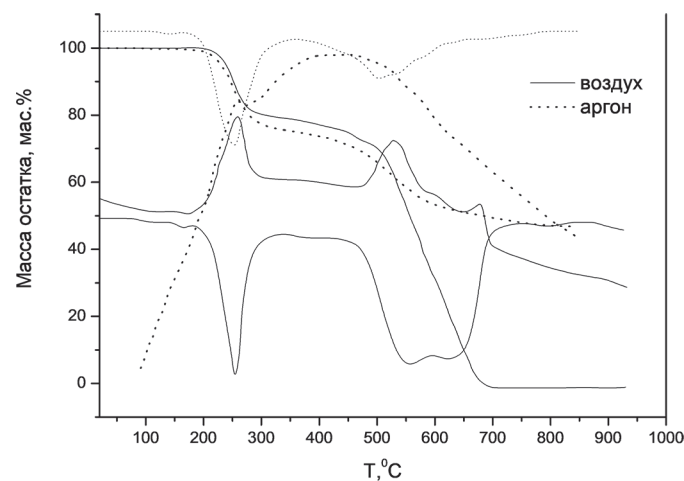


Рис. 9. Данные термического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) ПЭФО.

Таблица 3. Данные ТГА для полифениленэфирформальоксимата ПЭФО.

Среда	Потеря массы, % и температура, К				
	2%	10%	20%	50%	Коксовый остаток
Аргон	443	533	563	923	45% при 998 К
Воздух	443	533	583	833	—

Таблица 4. Данные ТГА для полифениленэфирарилатоксимата ПЭАО.

Среда	Потеря массы, % и температура, К				
	2%	10%	20%	50%	Коксовый остаток
Аргон	483	538	583	873	48% при 998 К
Воздух	458	523	573	823	5% при 998 К

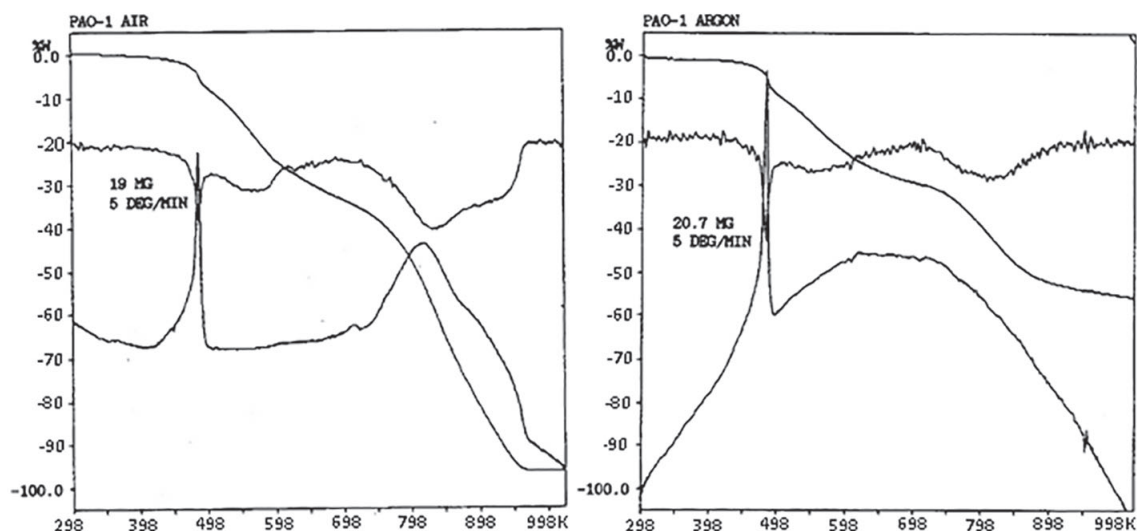


Рис. 10. Данные термического анализа ПЭАО на воздухе и в аргоне.

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований указывают на то, что синтезированные нами полифениленэфирформальоксимат и полифениленэфирарилатоксимат устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками. Полученные данные позволяют нам рекомендовать синтезированные полимеры как конструкционные материалы при изготовлении промышленных изделий различного назначения.

Литература

- Williams F.J., Hay A.S., Relles H.M., Carnahan J.S., Donahue P.E., Loucks G.R., Boulette B.M., Johnson D.S. The synthesis of aromatic polyformals. // New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13–15 Sept.1982. New York. London. – 1984. – P. 67–101.
- Polymer advances may have commercial impact – Chem. and Eng. News. – 1980, v. 60, №38, p. 37–40.
- Патент РФ №2223977. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С. БИ, 2004, №5.
- Полиарилатоксиматы, их физико-химические свойства и стабилизирующее влияние на полиалкилентерефталаты. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2005, С. 88–92.
- Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. – 234 с.
- Коршак В.В., Виноградова С.В. Полиарилаты. М.: Наука. 1964. – 220 с.
- Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М.: Химия, 1968. – 185 с.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. – 248 с.

Биодеградируемый композиционный материал на основе привитого сополимера крахмала с винилацетатом

Biodegradable composite material based on the starch-g-vinyl acetate copolymer

А.П. МОНИНА, К.В. АПРЯТИНА, О.Н. СМЕРНОВА, Л.А. СМЕРНОВА

A.P. MONINA, K.V. APRYATINA, O.N. SMIRNOVA, L.A. SMIRNOVA

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород, Россия
National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
mon.alina99@mail.ru

Нативный картофельный крахмал был модифицирован путём привитой полимеризации винилацетата в щелочной среде с pH 10 в режиме изменения температуры от 70 до 80°C в течение 4 часов. Инициатором процесса выступил персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Глубина превращения винилацетата составила 91,5%. Химическая структура привитого сополимера (Крахмал:Винилацетат) была подтверждена методом ИК-спектроскопии. На основе модифицированного крахмала и триэтилцитрата были получены композиционные материалы с величиной разрывного напряжения 24 МПа. В условиях природной среды материалы претерпевают биологическое разложение на 96% за 28 дней.

Ключевые слова: полисахариды, крахмал, модифицированный крахмал, привитая полимеризация, упаковочный материал, биоразлагаемая упаковка

A native potato starch was modified with vinyl acetate by graft polymerization in alkaline medium with pH 10 in the mode of temperature change from 70 to 80°C for 4 hours. The initiator of the process was ammonium persulfate $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. The conversion of vinyl acetate was 91,5%. The chemical structure of graft copolymer (Starch:Vinyl acetate) was confirmed by IR-spectroscopy. Composite materials of modified starch and triethyl citrate with tensile strength of 24 MPa were obtained. Under natural environmental conditions, materials undergo biodegradation of 96% in 28 days.

Keywords: polysaccharides, starch, modified starch, grafted polymerization, packaging material, biodegradable packaging

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-20-22

Введение

Изобретение пластика в двадцатом веке стало огромным прорывом в развитии науки и производства. За несколько десятилетий полимеры приобрели статус незаменимых материалов и в корне изменили нашу повседневную жизнь.

Ежегодно в мире выпускается более 250 миллионов тонн пластмассовых изделий [1]. Благодаря таким свойствам, как лёгкость, стойкость и долговечность, полимеры находят своё применение в самых различных областях – авиа- и автомобильной промышленности, строительстве, медицине, сельском хозяйстве и многих других.

За минувшие 70 лет мировое производство пластика возросло более чем в 200 раз [2]. Широкое распространение полимерных материалов создало серьёзную угрозу для окружающей среды в связи с их высоким сроком биодеградации. Из-за отсутствия отработанного механизма переработки и утилизации произошло значительное накопление пластмассовых отходов по всей планете. Главным источником загрязнения окружающей среды являются упаковочные материалы, составляющие значительную часть от всех выпускаемых полимерных изделий [3].

В последние годы проблема пагубного влияния пластических масс на окружающую среду стала предметом пристального внимания науки и общественности. На сегодняшний день всё большее внимание уделяется использованию природных полимеров, главным образом – полисахаридов [4], в качестве перспективной альтернативы синтетическому сырью. Наиболее распространенным и коммерчески доступным среди полисахаридов является крахмал (КР).

КР – аморфный порошок, добываемый из растительного сырья (картофель, пшеница, рис, кукуруза, маниока). Структурной единицей КР является α -D-глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, которая, соединяясь с глюкозными остатками посредством гликозидной связи, образует полимерную цепочку полисахарида.

КР состоит из двух фракций: линейной амилозы и разветвленно-амилопектина (рис. 1). Обычно в КР содержится около 20–30% амилозы и 70–80% амилопектина.

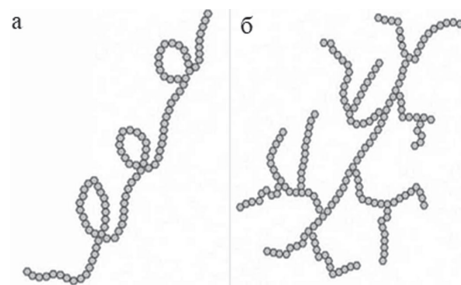


Рис. 1. Структура амилозы (а) и амилопектина (б).

КР не растворяется в органических веществах, частично и полностью растворим в щелочах и растворах некоторых солей (например, CaCl_2). При нагревании водной суспензии КР происходит изменение структуры его зёрен, сопровождаемое увеличением вязкости раствора. Это явление называется желатинизацией, или клейстеризацией. Вследствие длительного хранения суспензии КР система претерпевает разделение на фазы.

Несмотря на такие преимущества КР, как доступность, дешевизна и способность к биоразложению, его широкое применение на мировом рынке ограничено вследствие ряда недостатков. К ним относятся нерастворимость в холодной воде, потеря вязкости при хранении, синерезис, последующая ретроградация, и самое главное – плохие механические свойства материалов на основе КР [5].

Для преодоления этих недостатков и достижения желаемых свойств КР модифицируют физическими, химическими, ферментативными методами [6]. В настоящее время постоянно разрабатываются новые способы модификации КР, в особенности химические.

Одним из самых распространённых способов химической модификации КР является привитая полимеризация [7]. За счёт активных гидроксигрупп КР возможно образование боковых цепей из мономерных звеньев различной природы (рис. 2).

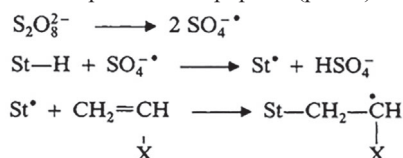


Рис. 2. Схема привитой полимеризации виниловых мономеров на крахмал [7].

В результате привитой полимеризации образуется сополимер, сочетающий в себе свойства как исходного КР, так и полимера, использованного в качестве модификатора. Обычно это виниловые мономеры, такие как винилацетат (ВА), полимером которого является поливинилацетат (ПВА). Это бесцветный аморфный термопласт, не имеющий вкуса и запаха. В отличие от многих синтетических полимеров, ПВА способен к биологическому разложению в окружающей среде [8].

Модифицированный КР находит своё применение в самых различных областях. На его основе изготавливают одноразовые столовые приборы. Модифицированные формы КР широко применяются в бумажной промышленности для проклейки бумаги и картона с целью повышения прочности этих материалов. Модифицированный КР является превосходным адсорбентом для очистки воды от тяжелых металлов [9].

Одним из самых перспективных направлений использования модифицированного КР является упаковочная отрасль, где его сочетание с привычным полиэтиленовым сырьём позволяет ускорить процесс биодegradации синтетической упаковки.

Целью настоящей работы является модификация крахмала путем привитой полимеризации винилацетата и изучение свойств композита на его основе.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

В работе использовали КР производства ОАО «Верховичский крахмальный завод» ГОСТ 7699-78. ВА был поставлен Sigma-Aldrich Chemical Company. Были приобретены гидроксид натрия производителя ОАО «Башкирская содовая компания» ГОСТ 4328-77, ацетон производства ООО «ХлоренХима» ГОСТ 2603-79, триэтилцитрат производителя Mamta Polycoats. Кроме этого, для работы был использован пероксисульфат аммония.

Модификация крахмала винилацетатом

Привитую полимеризацию ВА на КР проводили в трехгорлой колбе, помещенной в термостат, при постоянном перемешивании. В колбу загружали КР (6%) и раствор гидроксида натрия (рН 10–11). Реакционную систему интенсивно перемешивали в течение 30 минут при 60°C. После этого вводили ВА (3%). Температуру реакции повышали до 70°C и вносили навеску инициатора (персульфата аммония) концентрацией $1,10 \times 10^{-2}$ моль/л. Синтез проводили 3,5 ч при 70°C, затем ещё 30 минут при 80°C со скоростью перемешивания 180 оборотов/мин.

Отделение гомополимера

Аликвоту раствора сополимера КР:ВА массой 10 г сушили под вакуумом до постоянной массы и после взвешивали. Для удаления гомополимера сухой остаток помещали в ацетон на 36 часов. Образец очищенного сополимера сушили под вакуумом до постоянного веса для определения массы гомополимера ПВА и вычисления степени и эффективности прививки.

Характеристика продукта

Параметры привитой полимеризации ВА на КР определяли следующим образом.

Процент превращения мономера в полимер Q (%) рассчитывали по формуле (1):

$$Q(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100, \quad (1)$$

где M_1 – масса загруженного ВА, M_2 – масса непрореагировавшего ВА.

Степень и эффективность прививки вычисляли согласно уравнениям (2) и (3):

$$\text{СП (\%)} = \frac{M_3 - M_4}{M_4} * 100, \quad (2)$$

$$\text{ЭП (\%)} = \frac{M_3 - M_4}{M_1 - M_2} * 100, \quad (3)$$

где M_3 – масса сополимера КР:ВА, M_4 – масса загруженного КР.

На ИК-Фурье-спектрометре Infracum FT-801 снимали спектры исходного КР и привитого сополимера КР:ВА.

Получение композитов на основе КР:ВА

Плёночные материалы на основе КР:ВА были получены методом полива из раствора на лавсановую подложку с помощью машины для получения плёнок Xiamen TMAX-CN при температуре 50°C. Для пластификации материалов в дисперсию модифицированного КР был добавлен триэтилцитрат [10].

Прочностные характеристики полученных материалов были изучены на разрывной машине Zwick/Roell Z005. Эксперимент проводили в режиме растяжения образцов со скоростью 50 мм/мин.

Исследование биodeградации

Плёночные материалы на основе КР:ВА были изучены на способность к биоразложению под действием плесневого гриба *Aspergillus niger*. Эксперимент проводили в течение 28 дней с фиксацией начального и конечного веса образцов для определения убыли массы за указанный период.

Результаты и их обсуждение

Синтез привитого сополимера КР:ВА

Привитую полимеризацию ВА на КР проводили в присутствии персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора. Наряду с этим процессом происходило образование гомополимера ПВА. Таким образом, продукт представляет собой смесь привитого сополимера КР:ВА и гомополимера ПВА. На основании их различной растворимости в ацетоне ПВА был отделён путём экстракции.

Конверсия ВА составила 91,5%. Степень и эффективность прививки равны 34 и 75%, соответственно.

ИК-спектр модифицированного КР

ИК-спектры нативного и модифицированного КР представлены на рис. 3.

На ИК-спектре привитого сополимера КР:ВА хорошо видна полоса поглощения при 1743 см^{-1} , которая отсутствовала в спектре исходного картофельного КР. Это значение соответствует валентным колебаниям карбонильной группы C=O привитого ПВА. Наличие новых полос поглощения при 1244 и 1375 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи C-O и метильной группы CH_3 , присутствующих в ацетатном фрагменте ПВА.

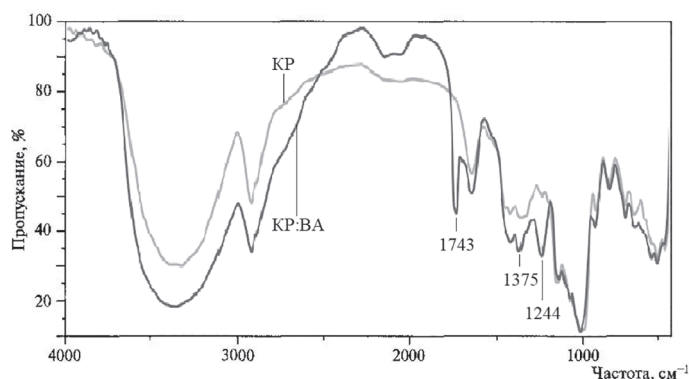


Рис. 3. ИК-спектры исходного КР и сополимера КР:ВА.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают образование привитого сополимера КР с ВА.

Физико-механические свойства композитов

Данные о прочностных характеристиках плёночных материалов собраны в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что введение триэтилцитрата в количестве 0,05% от массы сухого сополимера повышает прочность плёнок модифицированного КР более, чем в 2 раза, обеспечивая величину разрывного напряжения 24 МПа. Дальнейшее повышение концентрации пластификатора приводит к эффекту «антипластифици-

кации», характеризующийся ухудшением прочностных свойств материала. Эта зависимость наглядно прослеживается на рис. 4.

Таблица 1. Механические свойства плёночных композиций.

СТРИЭТИЛЦИТРАТ, %	Разрывное напряжение $\sigma \pm \Delta\sigma$, МПа	Деформация $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, %
0	$10,40 \pm 0,52$	$1,40 \pm 0,11$
0,01	$4,45 \pm 0,63$	$0,96 \pm 0,07$
0,03	$6,52 \pm 1,44$	$0,69 \pm 0,22$
0,05	$24,00 \pm 1,20$	$2,18 \pm 0,11$
0,25	$9,00 \pm 0,45$	$1,20 \pm 0,06$
1,00	$11,83 \pm 0,59$	$1,90 \pm 0,09$
3,00	$12,73 \pm 0,64$	$1,44 \pm 0,07$

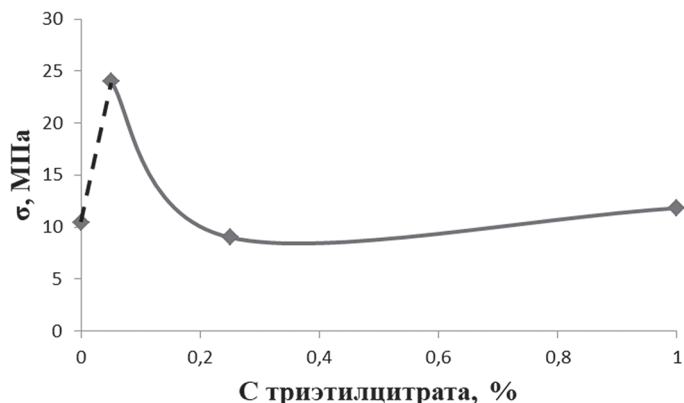


Рис. 4. Влияние пластификатора на прочностные характеристики материалов.

Анализируя данные зарубежных источников по похожей тематике (табл.2), можно сказать, что полученный нами пленочный материал не уступает по прочностным свойствам и превосходит результаты, представленные в литературе.

Таблица 2. Литературные данные о свойствах материалов на основе КР:ВА.

Источник	Прочность на разрыв σ , МПа	Удлинение ε , %
[11]	2,2	144
[12]	15,0	6,0
[13]	15,4	14,2
[14]	11,6–22,4	28,9–211,4

Таким образом, на основе привитого сополимера КР:ВА были получены композиционные плёночные материалы, обладающие достаточными прочностными характеристиками для их использования в качестве упаковочного материала.

Биодеструкция материалов

Результаты исследования биологического разложения плёночных композиций приведены в табл. 3.

Таблица 3. Данные о биодеградациии материалов.

Состав материала	Среда	Исходная масса образца, г	Конечная масса образца, г	Степень разложения, %
КР:ВА	Выщелоченный агар	0,1792	0,0094	95
	—	0,1858	0,1326	29

Эксперимент показал, что за 28 дней образцы плёнок модифицированного КР подверглись биологическому разложению на 95% по сравнению со своей первоначальной массой.

Заключение

Был синтезирован модифицированный КР путем привитой полимеризации ВА с конверсией мономера 91,5%. Эффективность прививки составила 75%. Образование привитого сополимера КР:ВА было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Плёночные материалы на основе сополимера КР:ВА были пластифицированы триэтилцитратом. Введение 0,05% пластификатора позволило получить материал с величиной разрывного напряжения 24 МПа. Исследование биодегградации полученного композита показало, что в условиях, аналогичных природным, материалы являются биоразлагаемыми (95% за 28 дней).

Проведённое исследование показывает, что композит на основе модифицированного КР является перспективным материалом для изготовления биодеградируемой упаковки.

Литература

- Haider Tobias P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. // *Angewandte Chemie*. – 2018. – Vol. 58. – №1. – P. 50–62.
- Dris R., Agarwal S., Laforsch Ch. *Plastics: From a Success Story to an Environmental Problem and a Global Challenge* // *Global Challenges*. – 2020. – Vol. 4. – №6.
- Gomiero A. *Plastics in Environment*. – Books on Demand, 2019.
- Teixeira-Costa B. E., Andrade C. T. // *Polysaccharides*. – 2022. – Vol. 3. – №1. – P. 32–58.
- Vilar M. *Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications*. – Academic Press, 2017.
- Ashogbon A. O., Akintayo E. T. // *Starch*. – 2014. – Vol. 66. – №1–2. – P. 41–57.
- Khalil M.I., Mostafa Kh.M., Hebeish A. // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1993. – Vol. 213. – №1. – P. 43–54.
- Amann M., Minge O. *Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers* // *Advances in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 245.
- Haroon M., Wang L., Yu H., Abbasi N.M., Abidin-ul-Z., Saleem M., Khan R.U., Ullah R.S., Chen Q., Wu J. // *RSC Advances*. – 2016. – №82. – P. 78264–78285.
- Pang Ch., Shanks R.A., Daver F. // *Composites: Part A*. – 2015. – Vol.70. – P. 52–58.
- Lin D., Huang Y., Liu Y., Luo T., Xing B., Yang Y., Yang Z., Wu Z., Chen H., Zhang Q., Qin W. // *LWT – Food Science and Technology*. – 2018. – Vol. 96. – P. 704–712.
- Le Bolay N., Molina-Boisseau S. // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 255. – P. 36–43.
- Junlapong K., Boonsuk Ph., Chaibundit Ch., Chantarak S. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 137. – P. 521–527.
- Ali S. S., Tang X., Alavi S., Faubion J. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 59. – №23. – P. 12384–12395.

Влияние природы фторированного мономера в составе органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полтитаноксид, на свойства их поверхности

Influence of the nature of the fluorinated monomer in the composition of organic-inorganic terpolymers containing nanostructured poly(titanium oxide) on the properties of their surface

О.А. РЯБКОВА¹, Е.В. САЛОМАТИНА¹, Р.С. КОВЫЛИН², М.А. БАТЕНЬКИН², Л.А. СМЕРНОВА¹

O.A. RYABKOVA¹, E.V. SALOMATINA¹, R.S. KOVYLIN², M.A. BATEN'KIN², L.A. SMIRNOVA¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

¹ N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

² G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

riabkova_oa@mail.ru

С целью увеличения гидрофобности поверхности органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полтитаноксид, была проведена их модификация фторсодержащими мономерами путем введения последних в состав мономерной смеси, с последующим проведением полимеризационно-поликонденсационного синтеза. В качестве фторированных мономеров были использованы 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат. Поверхности синтезированных терполимеров исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-силовой микроскопии. Установлено влияние природы третьего мономера на содержание атомов титана и фтора в поверхностном слое и в сколах образцов, а также на топографию их поверхности. Различие элементного состава сказывается на исходной гидрофобности поверхности образцов и на их способности к гидрофилизации поверхности при УФ-воздействии. Наибольший угол смачивания – 102° – в отсутствие УФ-воздействия демонстрируют терполимеры со звеньями 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата. Однако режим переключения «гидрофобность–гидрофильность» наиболее ярко проявляется у терполимеров со звеньями 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, когда угол смачивания может обратимо изменяться с 86° до 10°.

Ключевые слова: органо-неорганические терполимеры, 2-гидроксиэтилметакрилат, алкоксид титана, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат, рентгено-флуоресцентный анализ, атомно-силовая микроскопия, смачиваемость

To increase the surface hydrophobicity of organic-inorganic copolymers containing nanostructured polytanoxide, they were modified with fluorine-containing monomers which were introduced into the composition of the monomer mixture, followed by polymerization-polycondensation. The fluorinated monomers used were 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropylmethacrylate. The surfaces of the synthesized terpolymers were examined by X-ray fluorescence analysis and atomic force microscopy. The influence of the nature of the third monomer on the content of titanium and fluorine atoms in the surface layer and in the chips of the samples as well as on the topography of their surface was determined. The difference in the elemental composition affects the initial hydrophobicity of the samples surface and their ability to hydrophilize the surface under UV exposure. Terpolymers with 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate links exhibit the highest wetting angle – 102° – in the absence of UV exposure. However, the "hydrophobicity-hydrophilicity" switching mode is most clearly seen in the terpolymers with 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate links when the wetting angle can be reversibly changed from 86° to 10°.

Keywords: organic-inorganic terpolymers, 2-hydroxyethyl methacrylate, titanium alkoxide, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate, 2,2,3,3 – tetrafluoropropyl methacrylate, X-ray fluorescence analysis, atomic force microscopy, wettability

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-23-26

Введение

Более двух десятилетий назад Фуджишима и его исследовательская группа впервые продемонстрировали способность тонкой пленки TiO₂ к изменению гидрофобных-гидрофильных свойств при УФ-воздействии. Сообщалось, что краевой угол смачивания поверхности таких материалов водой обратимо изменяется с 72±1° до 1±1° [1]. Причиной гидрофилизации поверхности TiO₂ при УФ-воздействии является протекание одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ [2] с образованием электронно-«дырочных» пар на поверхности оксида. «Дырки» представляют собой вакансии на мостиковых атомах кислорода [3], на которых способны адсорбироваться молекулы воды, находящиеся в парообразном состоянии

в воздухе. Это приводит к образованию ОН-групп на поверхности оксида и полному смачиванию такой поверхности [4]. Кроме того, электронно-«дырочные» пары могут вступать во взаимодействие с кислородом воздуха, генерируя радикальные частицы, участвующие в окислительном разложении органических загрязнителей. При этом непрерывная тонкая пленка воды на поверхности TiO₂ при ее полном смачивании под действием силы тяжести стекает с поверхности и уносит за собой частицы грязи и продукты разложения загрязнителей. Это явление известно как супергидрофильный самоочищающийся эффект и может быть полезно в различных областях промышленности – при создании самоочищающихся и незапотевающих стёкол, самоочищающихся материалов для внеш-

ней и внутренней отделки зданий, покрытий туннелей, автодорог и др. [5]. Важно отметить, что при нахождении такого материала в темноте происходит восстановление исходного смачивания плёнки вследствие протекания реакции $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$.

Зачастую самоочищающиеся покрытия изготавливаются из порошкообразного TiO_2 . Однако он обладает низкой дисперсностью, что приводит к сильному рассеиванию света на крупных частицах и низкому значению квантового выхода реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, что снижает эффективность процесса самоочистки [6].

Одним из методов увеличения квантового выхода данной реакции с целью усиления гидрофиллизации поверхности является получение оптически прозрачных гелей полититаноксида (ПТО, $(\equiv TiO)_n$) в спиртовых средах [7]. Ранее нами были получены твердые оптически прозрачные органо-неорганические сополимеры, содержащие наноструктурированный ПТО анатазной полиморфной модификации, сформированные в среде неперелетного спирта – 2-гидроксиэтилметакрилата, способного к радикальной полимеризации [8, 9]. Для них были выявлены фотохромные свойства при УФ-воздействии вследствие одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ с квантовым выходом свыше 50%. Можно было ожидать и усиления самоочищающейся способности таких сополимеров, так как в них могли бы сочетаться два механизма самоочищения – гидрофобность и «эффект лотоса» в отсутствие светового воздействия за счёт полимерной матрицы и супергидрофильность при облучении светом. И, действительно, органо-неорганические сополимеры демонстрировали «переключаемый» режим смачивания поверхности с обратимым изменением краевого угла смачивания в пределах $77^\circ \leftrightarrow 5^\circ$ [9]. Несмотря на это, исследования показали, что материалы не обладают достаточно высокой гидрофобностью в отсутствие света для реализации двух принципов самоочистки.

В связи с этим целью настоящей работы явился синтез органо-неорганических терполимеров, в состав которых включены звенья мономеров с низкой поверхностной энергией – 2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротилакрилата (ГФИПА) и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА), призванных усилить исходную гидрофобность материалов; изучение влияния природы фторированных мономеров на свойства поверхности терполимеров, таких как смачивание, морфология и топография поверхности.

Экспериментальная часть

Мономерами для получения органо-неорганических терполимеров служили изопропоксид титана $Ti(OPr)_4$ (Sigma Aldrich, содержание основного вещества 97%, без дополнительной очистки), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) (Sigma Aldrich, содержание основного вещества 99,9%) и виниловые мономеры (М) – 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат (ОФПА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротилакрилат (ГФИПА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (ТФПМА). Все мономеры предварительно сушили над гидридом кальция и перегоняли по общепринятым методикам [10].

Синтез проводили при одновременной реализации гидролитической поликонденсации алкоксида титана в среде бинарной смеси виниловых мономеров и радикальной полимеризации последних при $70^\circ C$. В качестве катализатора поликонденсации использовали HCl ($0,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии небольших количеств H_2O ($\sim 0,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Инициатором радикальной полимеризации служил динитрил азиоизомасляной кислоты ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Перед использованием инициатор очищали тройной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле.

Реакционную смесь переносили в форму, состоящую из двух стекол с тефлоновой прокладкой между ними. Толщина зазора составляла 1 мм. После заполнения форм реакционные смеси освобождали от растворенных газов путем их вакуумирования в течение 30 минут при комнатной температуре и далее помещали в воздушный термостат, разогретый до $70^\circ C$, для проведения синтеза. По окончании синтеза были получены прозрачные органо-неорганические терполимеры в виде блоков.

Исследование оптических свойств терполимеров при УФ-облучении ртутной лампой высокого и среднего давления ДРТ-230 и после его окончания проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1650PC (Япония). Регистрировали изменение оптической

плотности, обусловленное переходом $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, на $\lambda = 600$ нм (данное значение длины волны соответствует поглощению излучения ионами Ti^{3+}). После окончания УФ-облучения образцы оставляли на открытом воздухе при комнатной температуре и контролировали релаксационный процесс $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ на той же длине волны.

Изменение смачиваемости поверхности образцов во время УФ-облучения и после его окончания было исследовано методом лежащей капли с помощью микроскопа Levenhuk DTX 30 (увеличение в 200 раз). Образцы помещали на ровную поверхность в специально сконструированную ячейку, в которой образцы находились в парах воды. На поверхность пленки наносили каплю воды объёмом 1 мкл и определяли угол смачивания (θ). Определение размеров капли – высоты (h) и диаметра основания (d) – проходило в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения, приложенного к электронному микроскопу. Косинус краевого угла смачивания рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Исследование поверхности фторированных полимеров проводили на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа (EDS) XFlash® 6 | 60 EDS (Bruker, Германия). Образец размером примерно 3×3 мм использовали без нанесения проводящего покрытия. С целью предотвращения накопления заряда на образце анализ структуры фторированных полимеров проводили при ускоряющем напряжении 2 кВ. Ввиду необходимости детектирования широкого круга элементов энергодисперсионный микроанализ проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Топографию терполимеров изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 («НТ-МДТ», Россия). Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. При этом анализировались масштабы от десятков нанометров до десятков микрон.

Результаты и их обсуждение

Полимеризационно-поликонденсационным методом, описанным ранее в работе [8], при одновременном протекании поликонденсации изопропоксида титана с образованием цепей ПТО и радикальной полимеризации органических мономеров, были получены твердые оптически прозрачные терполимеры мольного состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[М] = 1:5:1$, где М = фторированный мономер (ОФПА, ТФПМА или ГФИПА). Установлено, что при введении в состав сополимера звеньев фторированного мономера повышается гидрофобность поверхности материалов, поскольку наблюдается увеличение контактного угла их смачивания водой с 77° до $\sim 102^\circ$. Светопропускание терполимеров в видимой области спектра составляет 85–90%. При УФ-облучении наблюдается потемнение образцов и снижение их светопропускания в диапазоне длин волн 400–1100 нм, что свидетельствует о протекании реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ (рис. 1а). После прекращения светового воздействия наблюдается восстановление светопропускания терполимеров до исходного значения в процессе релаксации $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ (рис. 1б).

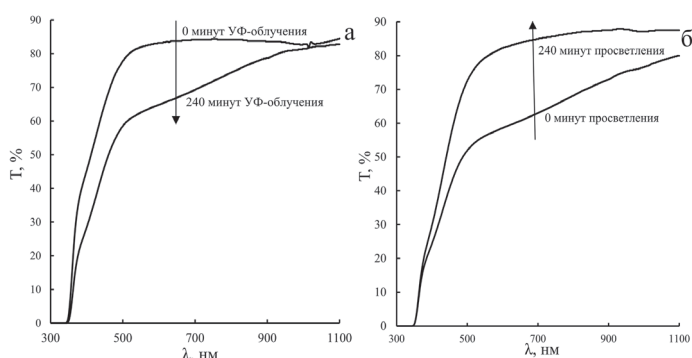


Рис. 1. Изменение светопропускания терполимера $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[ОФПА]=1:5:1$ при световом воздействии (а) и после его прекращения (б).

Способность сополимеров к одноэлектронному переходу при УФ-воздействии даёт основание полагать, что синтезированные

Таблица 1. Содержание элементов на поверхности образцов $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$.

Третий мономер	Атомное содержание элемента, масс. %					
	О		Ti		F	
	на поверхности	в срезе	на поверхности	в срезе	на поверхности	в срезе
ГФИПА	33,8	31,5	1,5	0,1	2,8	5,5
ОФПА	30,8	29,3	1,7	0,3	3,9	10,5
ТФПМА	31,4	31,4	1,5	0,5	3,3	5,5

материалы могут изменять гидрофобность поверхности. Это было подтверждено в исследованиях контактного угла смачивания терполимеров водой при световом воздействии на них. Максимальная степень гидрофилизации образцов изменяется в зависимости от природы фторированного мономера (рис. 2). Наиболее ярко этот эффект наблюдается для терполимера со звеньями ОФПА, когда краевой угол смачивания меняет своё значение с 86° до 10° . У материалов с ГФИПА и ТФПМА, исходный угол смачивания которых составляет 102° и 90° соответственно, способность к фотоиндуцированной гидрофилизации менее выражена. При использовании ГФИПА в качестве третьего мономера краевой угол смачивания максимально снижается до 43° , а в случае ТФПМА – до 34° . После прекращения УФ-воздействия на терполимеры происходит постепенное восстановление их исходного краевого угла смачивания водой за 7 часов.

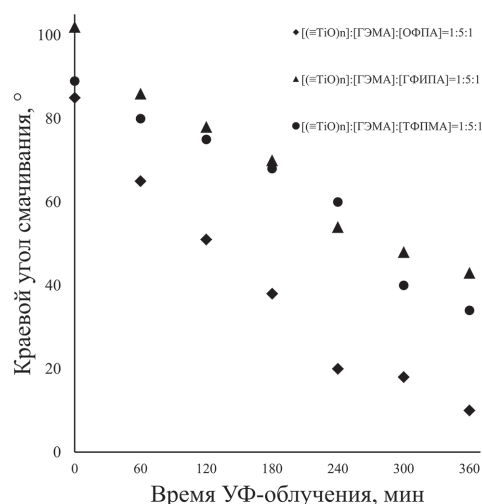


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания поверхности терполимеров от времени УФ-воздействия.

Такие различия в поведении терполимеров можно интерпретировать при использовании результатов электронной и атомно-силовой микроскопии, которые дают четкую информацию о структуре и элементном составе поверхности.

Как известно, топография поверхности является одним из главных факторов, влияющих на её смачиваемость [11]. Так, в соответствии с классическими представлениями о смачивании поверхностей (модель Венцеля), снижение шероховатости исходно гидрофильной поверхности повышает ее гидрофобность, как и увеличение высоты рельефа исходно гидрофобной поверхности, результатом чего является увеличение контактного угла смачивания [12]. Оказалось, что топография поверхности синтезированных терполимеров сильно зависит от природы фторированного мономера (рис. 3). При использовании ОФПА на поверхности наблюдается как наличие пор, так и выступов с высотой шероховатости ~ 100 нм. При переходе к ТФПМА поверхностный слой становится более зернистым, а высота неоднородностей составляет ~ 140 нм. На АСМ-изображениях образцов с ГФИПА также можно наблюдать поры и выступы, но более крупных размеров, чем в случае ОФПА. Перепад высот для материалов с ГФИПА составляет ~ 160 нм. Причём на увеличенных изображениях можно было заметить второй уровень шероховатости высотой около 5 нм. Полученные результаты объясняют различие гидрофобности поверхности терполимеров в отсутствии светового воздействия. Возможно, в этом случае реализуется модель Кэсси-Бакстера, когда адсорбция воздуха в пустотах микрорельефа усиливает гидрофобность материала, а вода лишь касается его вершин [13].

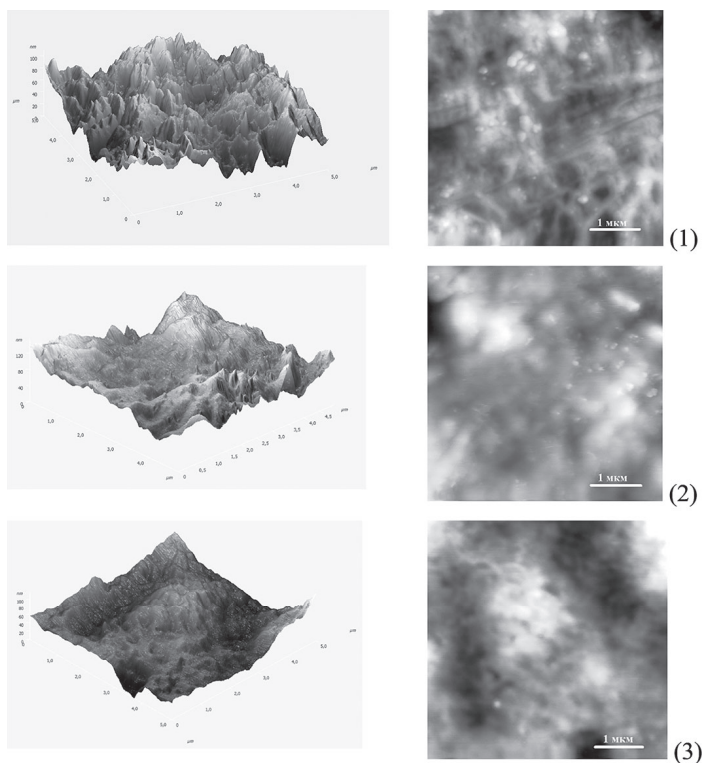


Рис. 3. АСМ-изображения поверхностей терполимеров:

1 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ОФПА}] = 1:5:1$,2 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ТФПМА}] = 1:5:1$,3 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ГФИПА}] = 1:5:1$ (масштаб 3D-изображений 5×5 мкм).

Кроме того, методом рентгенофлуоресцентного анализа подтверждено изменение содержания атомов О, Ti и F в срезе и на поверхности образцов (таблица 1).

В случае ОФПА в поверхностном слое терполимера наблюдается наиболее высокое процентное содержание титана, по которому можно судить о присутствии фотоактивного ПТО на поверхности. Мы предполагаем, что это связано с самоорганизацией макромолекул в процессе синтеза терполимера, в результате которой кластеры ПТО выходят на поверхность, повышая свою концентрацию относительно фторированных углеводородных радикалов. Это подтверждается данными об элементном составе сколов образцов, в которых во всех случаях содержание атомов фтора значительно выше, чем в поверхностном слое, а содержание атомов титана в срезе меньше, чем на поверхности. По-видимому, повышенное содержание ПТО на поверхности терполимера с ОФПА и обуславливает наибольшую способность таких материалов к снижению краевого угла смачивания. В случае терполимеров со звеньями ТФПМА и ГФИПА массовая доля атомов титана на поверхности ниже по сравнению с ОФПА, что значительно сдерживает эффект гидрофилизации их поверхности.

Таким образом, были получены полимерные материалы, содержащие наноструктурированный ПТО в органической полимерной матрице, гидрофобизированные введением в их состав звеньев ГФИПА, ОФПА и ТФПМА. Природа третьего мономера сильно влияет на топографию и элементный состав образцов. Оптимальным сочетанием свойств с точки зрения создания самоочищающихся материалов с реверсией смачиваемости обладают терполимеры со звеньями ОФПА, для которых характерна высокоразвитая поверхность, повышенное содержание на ней атомов титана и, как следствие, способность к обратимому изменению краевого угла смачивания с 86° до 10° при световом воздействии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90166) и гранта Президента РФ (МК-2195.2021.1.3). Эксперименты СЭМ и АСМ выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Литература

1. V. Krokos, G. Pashos, N.A. Spyropoulos, G. Kokkoris, G.A. Papaathanasiou, G. A. Boudouvis. Optimization of patterned surfaces for improved superhydrophobicity through cost-effective large-scale computations // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – pp. 6793 – 6802.
2. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114 (19). – pp. 9919 – 9986.
3. Z. Zheng, O. Azzaroni, F. Zhou, T.S.W. Huck. Topography printing to locally control wettability // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128 (24). – pp. 7730–7731.
4. M. Callies, D. Quere. On water repellency // *Soft Matter*. – 2005. – V. 1. pp. 55–61.
5. R. Prathapan, G.V. Anand, V.N. Shantikumar, N.A. Sreekumaran, A review on self-cleaning and multifunctional materials// *J. Mater. Chem.* – 2014. – V 36. – pp. 14773–14797;
6. Photocatalysis: Applications. Edition: 1st. Chapter: 8. Self-cleaning Photocatalytic Activity: Materials and Applications Ed. by J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou. Publisher: Royal Society of Chemistry. – 2016;
7. C. Sanchez, G.J. de Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks// *J. Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. pp. 3061–3083.
8. E. Salomatina, N. Bityurin, M. Gulenova, T. Gracheva, M. Drozdov, A. Knyazev, K. Kir'yanov, A. Markin, L. Smirnova. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide)// *J. Mater. Chem.* – 2013. – V. 1 (C). pp. 6375–6385.
9. O.A. Ryabkova, E.V. Salomatina, L.A. Smirnova. Reversible Wettability Effect of the Organic-(≡TiO)_n Inorganic Terpolymers Surface // *Key Engineering Materials*. – 2019. – V. 816. pp. 266–270.
10. W. Sabel. Basic Techniques of Preparative Organic Chemistry, first ed., Pergamon, 1967.
11. J. Li, Q. Sun, Sh. Han. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage// *J. Prog. Organ. Coat.* – 2015. – V. 87. – pp. 155–160.
12. Burton Z., Bhushan B. Hydrophobicity, adhesion and friction properties of nanopatterned polymers and scale dependence for micro- and nanoelectromechanical systems, *Nano Lett.* 20. – 2005, pp. 83–90.
13. D. Quere. Wetting and Roughness // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2008. – V. 38. – pp. 71–79.

Фазовая структура и деформационно-прочностные свойства смесей полимолочной кислоты с гибкоцепными полиэфирами

Phase structure and deformation-strength properties of mixtures of polylactic acid with flexible-chain polyesters

Е.Е. МАСТАЛЫГИНА^{1,2}, П.М. ТЮБАЕВА^{1,2}, Н.В. КИСЕЛЁВ^{1,2}, А.А. ПОПОВ^{1,2}

E.E. MASTALYGINA^{1,2}, P.M. TYUBAEVA^{1,2}, N.V. KISELEV^{1,2}, A.A. POPOV^{1,2}

¹ Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии»,

ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва, Россия

² ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, Россия

¹ Higher Engineering School "New Materials and Technologies", Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

² Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS (IBCP RAS), Moscow, Russia

elena.mastalygina@gmail.com

Полимолочная кислота (полилактид) является наиболее широко используемым биоразлагаемым полимером. Для устранения её хрупкости и низкой гибкости применяют различные подходы к пластификации, в частности, используют компаундирование с более гибкими полимерами. В работе изучены возможности пластификации полилактида поликапролактоном и полибутилен адипат/терефталатом при смешении полимеров в растворе с последующим формованием плёнок. Изучены теплофизические и механические характеристики полученных пленочных материалов. Обнаружено влияние добавок пластификаторов на фазовую структуру полилактида с уменьшением его кристалличности и совершенства кристаллитов. Таким образом, наблюдался пластифицирующий эффект с аморфизацией полилактида. При этом возрастала гибкость материалов, о чем говорило увеличение относительного удлинения при растяжении плёнок.

Ключевые слова: биоразлагаемый полиэфир, полимолочная кислота, полилактид, пластификация, поликапролактон, полибутилен адипат/терефталат

Polylactic acid (polylactide) is the most widely used biodegradable polymer. To eliminate its brittleness and low flexibility, various approaches to plasticization are used, in particular, compounding with more flexible polymers. The possibilities of plasticizing poly lactide with polycaprolactone and polybutylene adipate/terephthalate by mixing polymers in a solution with subsequent film formation have been studied as well as the thermophysical and mechanical characteristics of the resulting film materials have been studied. The effect of plasticizer additives on the phase structure of polylactide with a decrease in its crystallinity and crystallite perfection was found. Thus, a plasticizing effect with polylactide amorphization was observed. The flexibility of the materials increased, as evidenced by the increase in the relative elongation under tensile strain of the films.

Keywords: biodegradable polyester, polylactic acid, polylactide, plasticization, polycaprolactone, polybutylene adipate/terephthalate

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-27-29

Введение

На сегодняшний день полимолочная кислота (полилактид, ПЛА) является наиболее крупнотоннажным биоразлагаемым полимером, используемым для различных сфер применения. ПЛА представляет собой алифатический полиэфир, обладающий способностью к биологическому разложению в условиях промышленного компостирования и биосовместимостью для организма человека и животных. В качестве мономера для получения ПЛА может использоваться молочная кислота, полученная из возобновляемого сахаросодержащего сырья [1]. К достоинствам этого стеклообразного полимера можно отнести высокие прочностные показатели и модуль упругости. Основными недостатками ПЛА являются низкие технологические свойства (узкий температурный диапазон переработки) и высокая хрупкость (низкая гибкость) [2]. Для придания ПЛА гибкости и расширения температурного диапазона переработки применяют следующие подходы: сополимеризация с гибкоцепными полимерами, компаундирование с более гибкими полимерами, использование пластификаторов [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможностей пластификации ПЛА гибкоцепными полимерами полиэфир-

ной природы. В качестве пластифицирующих полимеров использовали поликапролактон (ПКЛ) и полибутилен адипат/терефталат (ПБАТ), характеризующиеся каучукоподобными свойствами. Кроме того, ПКЛ и ПБАТ имеют повышенную способность к гидролизу под действием микробиологических ферментов, что положительным образом сказывается на биоразлагаемости их смесей с ПЛА. Эффект пластификации анализировали по изменению фазовой структуры ПЛА и деформационно-прочностных свойств материалов.

Материалы и методы

В работе исследовали возможности пластификации ПЛА марки Revode 195 (Zhejiang Hisun Biomaterials, Китай) сложными полиэфирами гидроксикарбоновых кислот: поликапролактоном (ПКЛ) марки 600C (Shenzhen ESUN Industrial, Китай) и полибутилен адипат/терефталатом (ПБАТ) марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, Китай). Характеристики используемых полимеров приведены в таблице 1.

Для исследования получали смеси ПЛА с 10, 20, 30 и 40 мас.% пластифицирующего полимера (ПКЛ или ПБАТ) с помощью техники формования из раствора. В качестве растворителя исполь-

Таблица 1. Характеристики полимеров, используемых в работе, согласно данным технической документации производителей.

Полимер	ПЛА	ПКЛ	ПБАТ
Торговая марка, производитель	Revode 195, Zhejiang Hisun Biomaterials (Китай)	600C, Shenzhen ESUN Industrial (Китай)	TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science (Китай)
Плотность (г/см ³)	1,23–1,25	1,08–1,12	1,2–1,28
ПТР (г/10 мин)	3–10 (190°C, 2,6 кг)	11–12 (160°C, 2,6 кг)	3–5 (190°C, 2,6 кг)
Молекулярная масса (Да)	50000–65000	60000	>100,000
Температура плавления (°C)	170–190	58–60	110–120
Температура начала деструкции (°C)	350–380	250–260	400–420

Таблица 2. Теплофизические свойства чистого ПЛА и ПЛА в составе смесей 80ПЛА/20ПКЛ и 80ПЛА/20ПБАТ.

Образец	Первый нагрев			Охлаждение	
	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ Дж/г}$)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ Дж/г}$)
ПЛА	69,1	173,1	38,2	99,8	34,7
80ПЛА/20ПКЛ	67,5	171,0	34,1	98,1	33,1
80ПЛА/20ПБАТ	66,3	170,6	34,9	98,3	32,1

Примечание: температура стеклования ($T_{ст}$), температура ($T_{пл}$) и энтальпия ($\Delta H_{пл}$) плавления, температура ($T_{кр}$) и энтальпия ($\Delta H_{кр}$) кристаллизации.

зовали дихлорметан (метилен хлористый). Концентрация растворимых компонентов составляла 12 г/100 мл растворителя. Растворение ПЛА осуществляли в круглодонной колбе с помощью магнитной мешалки при 400–500 об/мин с поддержанием температуры 30–35°C в течение 1 часа. Далее к раствору ПЛА добавляли ПКЛ или ПБАТ и производили смешение в течение 1 часа. После чего определённые объёмы полученных растворов отливали в стеклянные чашки Петри с крышками с последующим кондиционированием при 25±2°C до полного испарения растворителя. В результате были получены плёнки толщиной 170–180 мкм.

Исследование теплофизических свойств полимеров проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 214 Polyma NETZSCH (Германия) со встроенным интеркуллером. Испытание проводилось в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 [4] при скорости сканирования 10°C/мин и навеске образца 8,5±0,5 мг. Был использован следующий режим съёмки: первый нагрев +20...+200°C, первое охлаждение +200...+20°C, второй нагрев +20...+200°C, второе охлаждение +200...+20°C. По полученным термограммам были рассчитаны температуры и энтальпии плавления и кристаллизации.

Испытания деформационно-прочностных свойств плёнок при растяжении проводили с помощью универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT DEVOTRANS (Турция) в соответствии с ГОСТ 11262-2017 [5] (тип образца 3). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин, рабочая длина между зажимами – 50 мм, ширина образца – 10 мм. Все образцы были испытаны минимум в пяти повторностях.

Результаты и обсуждение

Смесевые растворы характеризовались равномерной вязкостью, расслоения фаз не наблюдалось. При испарении растворителя и формировании плёнок образцы смесей ПЛА с содержанием ПКЛ и ПБАТ до 20 мас.% включительно имели гомогенную структуру. При увеличении содержания пластифицирующего полимера наблюдалось расслоение компонентов смеси с образованием многочисленных дефектов (рис. 1) в связи с различным кристаллизационным поведением полимеров [6]. ПЛА, кристаллизуясь из раствора, вытеснял из своей фазы ПКЛ и ПБАТ, имеющих преимущественно аморфную структуру. Исходя из обнаруженных закономерностей, дальнейшим испытаниям подвергались образцы смесей с содержанием пластифицирующего полимера до 20 мас.% включительно.

Анализ теплофизических свойств ПЛА позволяет оценить эффективность пластификаторов. Факт пластификации можно отследить по снижению температуры стеклования и степени кристалличности ПЛА, а также появлению дополнительных экзотермических пиков рекристаллизации ПЛА на термограммах нагревания (так называемая холодная кристаллизация) [7]. Влияние ПКЛ и ПБАТ на фазовую структуру ПЛА изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 2 изображены термограммы образцов ПЛА с 20 мас.% ПКЛ или ПБАТ при первом нагреве.

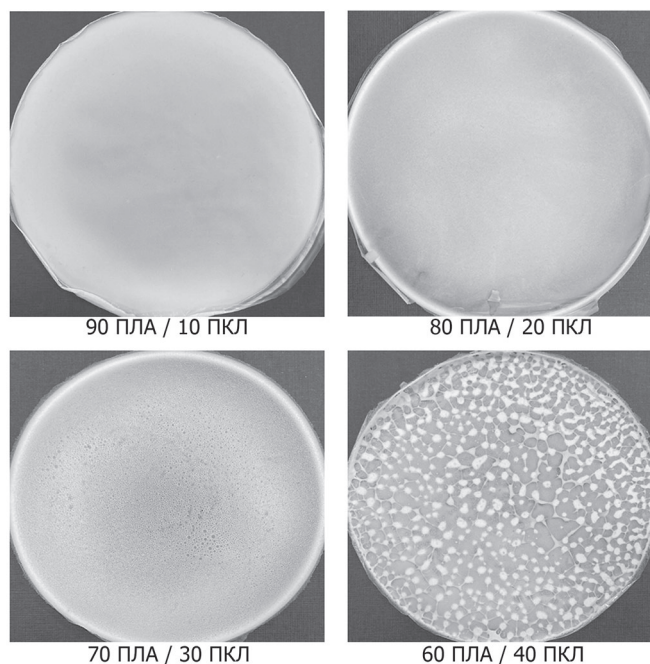


Рис. 1. Плёночные образцы смесей ПЛА/ПКЛ, полученные формованием из раствора.

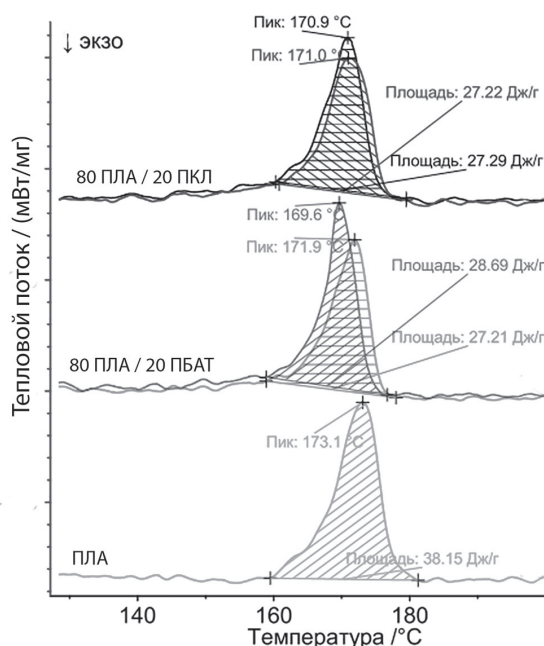


Рис. 2. Термограммы первого нагрева плёночных образцов чистого ПЛА, смесей 80 ПЛА / 20 ПКЛ и 80 ПЛА / 20 ПБАТ, полученных из раствора.

На термограммах наблюдается сдвиг пика плавления ПЛА в область более низких температур, что говорит о его аморфизации в присутствии ПКЛ и ПБАТ. Снижение доли кристаллической фазы сказывается на уменьшении жесткости ПЛА, таким образом, можно говорить о признаках пластификации ПЛА при добавлении гибкоцепных полиэфигов. В таблице 2 представлены основные показатели теплофизических свойств ПЛА как чистого, так и в составе смесей. Было показано уменьшение удельной теплоты плавления (с 38,2 до 34,1–34,9 Дж/г), температуры плавления (с 173,1 до 170,6–171,0°C) и температуры стеклования (с 69,1 до 66,3–67,5°C) ПЛА при добавлении 20 мас.% ПКЛ/ПБАТ. При охлаждении наблюдались схожие закономерности.

Определяющим параметром эффективности пластификации считается улучшение механических свойств [8]. Уменьшение степени кристалличности ПЛА позволяет макромолекулам в аморфных областях свободнее двигаться, что положительным образом сказывается на увеличении гибкости материалов в целом. В таблице 3 приведены результаты испытаний механических свойств плёнок при растяжении. Относительное удлинение при разрыве плёночных образцов смесей ПЛА/ПКЛ увеличивалось на 19% при введении в ПЛА 10 мас.% пластифицирующего полимера, на 51% – при введении в ПЛА 20 мас.% пластифицирующего полимера относительно чистого ПЛА. Также наблюдалось уменьшение предела прочности и модуля упругости при добавлении ПКЛ к ПЛА, что говорит об уменьшении жесткости системы. Модуль упругости снизился в 1,7 раз при добавлении 10 мас.% ПКЛ, в 2,6 раз – при добавлении 20 мас.% ПКЛ.

Таблица 3. Основные параметры механических свойств при растяжении образцов смесей ПЛА/ПКЛ.

Образец	Предел прочности, МПа ($\Delta \pm 0,5$ МПа)	Относительное удлинение при разрыве, % ($\Delta \pm 0,2\%$)	Модуль упругости, МПа ($\Delta \pm 20$ МПа)
ПЛА	25,6	1,5	2190
90ПЛА/10ПКЛ	16,4	1,8	1280
80ПЛА/20ПКЛ	13,3	2,3	830

Заключение

В работе исследовали возможности пластификации полимолочной кислоты гибкоцепными полимерами полиэфирной природы: поликапролактоном и полибутилен адипат/терефталатом. Показано, что оптимальным содержанием пластифицирующего полимера (ПКЛ или ПБАТ) является 20 мас.%, при увеличении содержания происходит формирование непрерывной фазы меньшего компонента с расслоением смесей и образованием многочисленных дефектов. Влияние ПКЛ и ПБАТ на структуру ПЛА изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и анализа деформационно-прочностных свойств при растяжении. Было показано уменьшение удельной теплоты плавления ПЛА на $(3,8 \pm 0,3)$ Дж/г и температуры плавления ПЛА на $(2,3 \pm 0,2)$ °C при добавлении 20 мас.% ПКЛ или ПБАТ. Относительное удлинение при разрыве плёночных образцов увеличивалось на 19% при введении в ПЛА 10 мас.% пластифицирующего полимера, на 51% – при введении в ПЛА 20 мас.% по сравнению с чистым ПЛА. Таким образом, доказана возможность пластификации ПЛА при добавлении малого количества ПКЛ или ПБАТ. При этом ПБАТ показал себя как наиболее эффективный пластификатор.

Благодарность

Масталыгина Е.Е. выражает благодарность финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Литература

1. Van De Velde K., Kiekens P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications // *Polymer Testing*. – 2002. – V. 21. – № 4. – P. 433–442.
2. Farah S., Anderson D.G., Langer R 2016 Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 107. – №15. – P. 367–392.
3. Zhao X., Hu H., Wang X., Yu X., Zhou W., Peng S. // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – №22. – P. 13316–13368.
4. ГОСТ Р 56724-2015. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3: Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации.
5. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
6. Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S.K., Mohanty A.K. 2013 Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – V. 38, Is. 10–11. – P. 1653–1689.
7. Lee S., Lee J.W. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate) // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2005. – V. 17(2). – P. 71–77.
8. Lascano D., Quiles-Carrillo L., Balart R., Boronat T., Montanes N. Toughened poly(lactic acid) – PLA formulations by binary blends with poly(butylene succinate-co-adipate) – PBSA and their shape memory behaviour // *Materials*. – 2019. – V. 12(4). – №622. – <https://doi.org/10.3390/ma12040622>.

Получение микропористых пленок поли(винилиденфторид-трифторэтилен) Production of microporous films of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)

*А.В. БУДАЕВ, А.В. СЫЧЕВ, В.Э. МЕЛЬНИЧЕНКО,
Э.С. НОВОМЛИНСКАЯ, Д.Е. КРАКОВЕЦКИЙ*
*A.V. BUDAEV, A.V. SYCHEV, V.E. MELNICHENKO,
E.S. NOVOMLINSKAYA, D.E. KRAKOVETSKY*

Курский государственный университет, Курск, Россия
Kursk State University, Kursk, Russia
budartem@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния температуры и относительной влажности среды на структуру микропористых пленок сополимера P(VDF-TrFE), полученного фазоинверсионным методом. Показано, что с ростом влажности размеры пор пленки увеличиваются, в то время как рост температуры приводит к их уменьшению. Предложен оптимальный диапазон внешних условий окружающей среды для получения пористых пленок с сотовым рисунком. Показано влияние различных растворителей на пористость пленки и выявлено, что именно низкотемпературные апротонные полярные растворители (например, ацетон), в отличие от высокотемпературных, дают пористость пленки в результате более высокой скорости испарения растворителя.

Ключевые слова: микропористые пленки, поли(винилиденфторид-трифторэтилен), фазоинверсионный метод, управление размерами пор

The paper presents the results of a study of the effect of temperature and relative humidity of the environment on the structure of microporous films of copolymer P(VDF-TrFE) obtained by the phase-inversion method. It is shown that with increasing humidity the pore size of the film increases, while increasing temperature leads to their reduction. The optimal range of external environmental conditions for obtaining porous films with a honeycomb pattern is proposed. The influence of different solvents on the film porosity has been shown and it has been revealed that it is the low-temperature aprotic polar solvents (for example, acetone), unlike the high-temperature ones, that give the film porosity as a result of a higher solvent evaporation rate.

Keywords: microporous films, poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), phase-inversion method, pore size control

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-30-32

Введение

Микропористые пленки электроактивных полимеров имеют широкий потенциал применения в качестве материалов для создания сенсоров, микроэлектромеханических систем, медицинских имплантов [1]. Особый интерес представляет сополимер поли(винилиденфторид-трифторэтилен) (PVDF-TrFE), который обладает одновременно пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, а также химической и термической стабильностью [2], что позволяет использовать его в качестве гидрофобных покрытий, датчиков давления, мембран для микрофильтрации и газоразделителя [3, 4]. В зависимости от конечного применения будут предъявляться различные требования к пористости получаемых пленок. Таким образом, создание методов, позволяющих управлять микропористостью пленок, имеет важное прикладное значение.

В настоящее время пленки P(VDF-TrFE) с микронными и субмикронными порами получены методами экструзии расплавов [1] или растворов [5].

Для получения различных полимеров с сотовым рисунком с контролируемым размером пор используют фазоинверсионный метод [6, 7]. Существуют различные его варианты для получения пористых полимерных пленок: динамический (подача водяного пара в область испарения полимерного раствора), статический (установление стабильной влажности в герметичной емкости), центрифугирования (spin-coating), погружения (dip-coating) и обобщенный метод (Generalized breath figure Methods) [7, 8].

Формирование тонких пористых пленок является общей проблемой любой тройной системы полимер/растворитель/нерастворитель, в которой используется растворитель с высокой температурой кипения, который полностью смешивается с нерастворителем,

в данном случае – с водой из окружающей среды [9]. Поэтому для получения тонких пористых пленок P(VDF-TrFE) необходимо учитывать растворитель, условия окружающей среды (температуру и влажность) и материал подложки. Например, в качестве растворителя P(VDF-TrFE) используют апротонные полярные растворители, такие как диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF), метилэтилкетон (МЕК), тетрагидрофуран (THF) и циклогексанон [10, 11]; в качестве материала подложки – алюминий, платину, золото, серебро, медь, никель, индий, натрий и силикатное стекло [11]; однако вопрос о влиянии растворителей и условий осаждения на пористость пленок мало исследован.

Экспериментальная часть

Для изготовления пленок P(VDF)-TrFE использовался коммерчески доступный P(VDF-TrFE) 70/30 (Solvene 300, Sigma-Aldrich). В качестве подложек использовали покровное стекло с напыленным слоем золота толщиной 20 нм, полученным с помощью системы нанесения проводящих покрытий с функцией ионного травления SPI 12157EQ-AX. Раствор P(VDF-TrFE) готовили путем растворения навески массой 0,005 г в 1 мл ацетона при температуре кипения. После полного растворения полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и наносили 100 мкл из автоматического дозатора на поверхность подложек, помещали в сушильный шкаф IC-80-01 СПУ, в котором были предварительно выставлены необходимые температура (от 20°C до 65°C) и влажность, и сушили до полного испарения растворителя. Пленка при отрицательной температуре (-7°C) была получена в морозильной камере. Для получения пленок использовался модифицированный фазоинверсионный метод с установкой воронки над подложкой с раствором. Температура и влажность измерялись с помощью датчика DHT22 Temperature-Humidity Sensor.

Изображения поверхности пленок были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 650 FEG в режиме вторичных электронов. Оценка среднего размера пор была выполнена на основании обработки полученных изображений в программе ImageJ 1.53.

Обсуждение результатов

В процессе получения полимерных пленок P(VDF-TrFE) для выявления влияния условий окружающей среды были выбраны диапазоны температур от -7°C до 65°C и влажности от 8% до 60%. Как было указано выше, P(VDF-TrFE) растворяется в апротонных растворителях, в связи с чем был выбран ацетон, температура кипения которого составляет $56,1^{\circ}\text{C}$. Так, в работе [12] описано, что при низкой температуре существуют частично нерастворенные кристаллиты в результате неполного растворения или рефолдинга полимерной цепи. Эти кристаллиты не могут быть разрушены при более длительном времени растворения, а только при повышении температуры растворения, поэтому процесс получения раствора вели при температуре кипения растворителя.

После полного испарения растворителя были сделаны снимки полученных пленок на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1, 2).

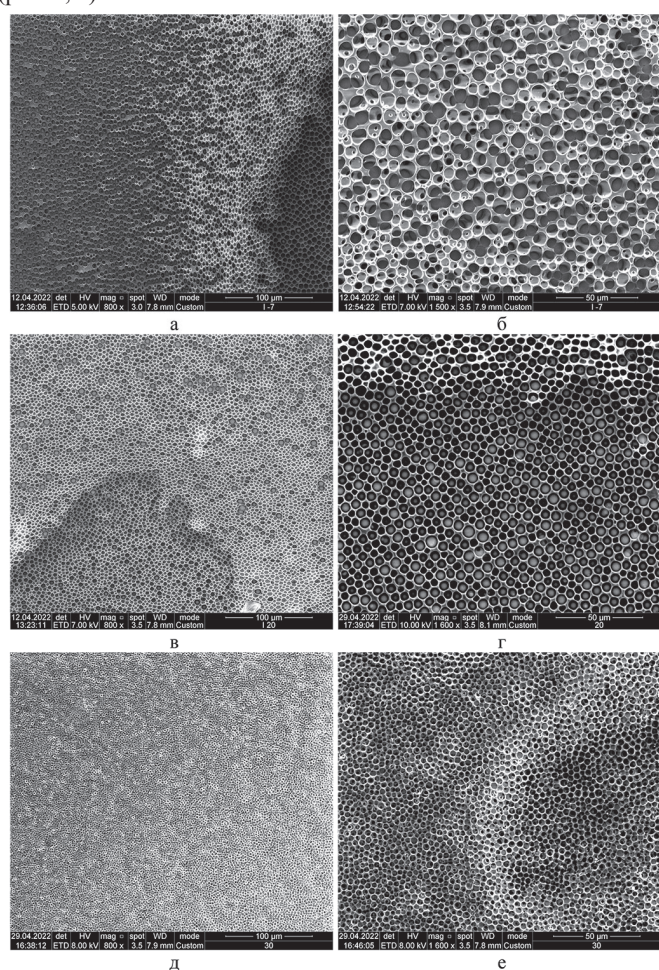


Рис. 1. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE):
а) Ацетон, -7°C , 60% влажности; б) Ацетон, -7°C , 60% влажности;
в) Ацетон, 20°C , 45% влажности; г) Ацетон, 20°C , 45% влажности;
д) Ацетон, 34°C , 27% влажности; е) Ацетон, 34°C , 27% влажности.

При низких температурах в диапазоне от -7°C до 20°C и нормальной влажности (40–60%) получаются слоистые пористые пленки с сотовым рисунком со средним размером пор от 3,5 мкм до 7,5 мкм. Размер пор уменьшается и становится более однородным при температуре 34°C и 27% влажности, он составляет от 2 мкм до 3,5 мкм. Пленки PVDF, полученные в работе [9], которые растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и получали методом центрифугирования, имели отдельные комплексы рыхло связанных глобулярных частиц. Это говорит о том, что на морфологию пленки в большей мере влияет растворитель и скорость его испарения. Таким образом, очевидно преимущество более низкотемпературного растворителя ацетона перед ДМФА для получения пористых пленок со структурой сот.

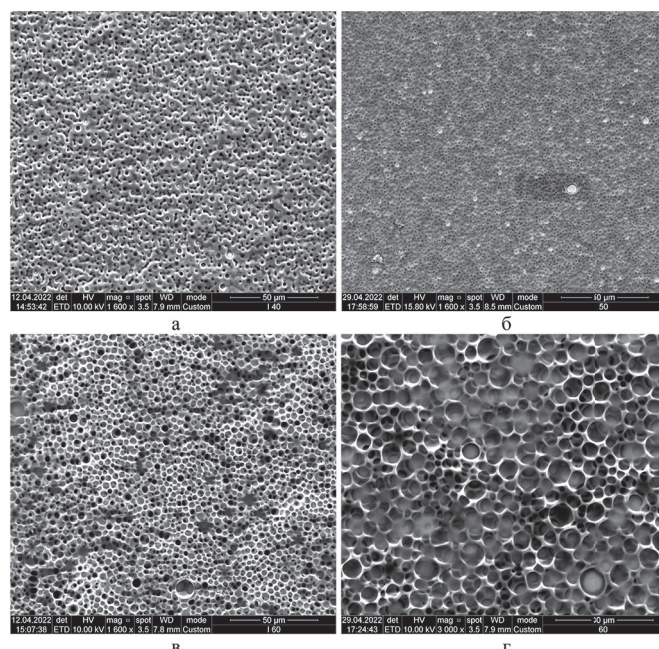


Рис. 2. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE): а) Ацетон, 45°C , 17% влажности; б) Ацетон, 56°C , 10% влажности; в) Ацетон, 63°C , 8% влажности; г) Ацетон, 63°C , 8% влажности.

При дальнейшем увеличении температуры и снижении уровня влажности (рис. 2) происходит уменьшение размеров пор от 2,5 мкм до 0,7 мкм и незначительное увеличение дефектов пленки (утолщение и разрывы стенок пор), а при температуре выше температуры кипения ацетона наблюдаются неоднородность размеров и увеличение пор от 2 мкм до 5 мкм, а также частичное их разрушение.

Следует отметить, что замена ацетона на более высококипящие растворители, например, ацетонитрил, не приводит к формированию пористой структуры у пленок при осаждении в тех же условиях (рис. 3).

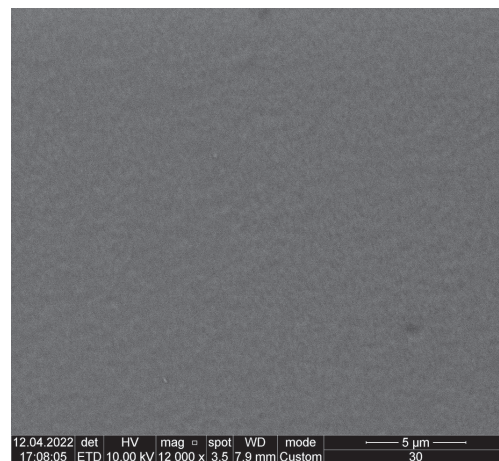


Рис. 3. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE), растворенных в ацетонитриле, 34°C , 27% влажности.

Авторы работы [13] в качестве растворителя использовали ацетон для сополимера PVDF (PVDF-HFP) и получили равномерно пористые пленки, но способ их получения (предварительное испарение растворителя при высокой влажности 86% и последующая вакуумная сушка при 60°C в течение 12 часов) является достаточно трудоемким и длительным по сравнению с ранее предложенным в данной работе способом (максимальное время испарения растворителя не более 30 минут).

Морфология полученной пленки исходит из индуцированного паром фазового разделения процесса, который хорошо задокументирован для изготовления мембран PVDF [9]. В присутствии водяного пара происходит разделение фаз, в результате размер пор пленки становится более однородным. Так, мутность тонкой пористой пленки объясняется смешиванием растворителя с нерастворителем (паров воды и ацетона) из окружающей среды, что свойственно любой тройной системе полимер/растворитель/нерастворитель.

Полученные результаты представляют более простой способ получения микропористых пленок P(VDF-TrFE) с сотовым рисунком без использования сложных установок (центрифугирования, вакуумных сушек и т.п.), что позволит использовать несимметричные подложки и контролировать площадь пленки, а более низкая температура получения пленок с паритетными характеристиками позволит использовать в качестве подложки органические соединения с температурами плавления до $\sim 56^\circ\text{C}$. Оптимальными параметрами внешних условий осаждения для получения микропористых пленок при растворении в ацетоне являются низкая влажность (около 25%) и температуры около 35°C , чтобы стабилизировать скорость испарения растворителя с поверхности пленки и увеличить её пористость.

Выводы

Фазоинверсионным методом из раствора в ацетоне получены микропористые пленки P(VDF-TrFE) со структурой сот, показана возможность управления размерами их пор от 0,7 до 7,5 мкм путем управления температурой от -7°C до 56°C и относительной влажностью осаждения от 10% до 60% без существенных дефектов пленки. Важную роль в процессе формирования микропористых пленок играет смешивание растворителя с нерастворителем из окружающей среды и скорость испарения растворителя с б[поверхности. Ключевую роль в появлении микропор в P(VDF-TrFE) играет вид растворителя (низкотемпературный) и его скорость испарения, которая также зависит от внешней температуры.

Авторы выражают искреннюю благодарность доценту Н.А. Емельянову и профессору Е.Б. Постникову за обсуждение результатов, полученных в работе, высказанные замечания и предложения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90126.

Литература

1. Ельяшевич Г.К. и др. Полимерные пьезоэлементы на основе пористых пленок поливинилиденфторида и контактных электродных слоев полианилина // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – №3. – С. 494–501.
2. Costa C.M. et al. Electroactive poly (vinylidene fluoride)-based materials: Recent progress, challenges, and opportunities // *Fascinating Fluoropolymers and Their Applications*. – 2020. – С. 1–43.
3. Kim E.J., Kim K.A., Yoon S.M. Investigation of the ferroelectric switching behavior of P (VDF-TrFE)-PMMA blended films for synaptic device applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Т. 49. – №. 7. – С. 075105.
4. Fukada E. History and recent progress in piezoelectric polymers // *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. – 2000. – Т. 47. – №6. – С. 1277–1290.
5. Сики С. и др. Пористая PVDF-пленка с высокой износостойкостью, способ ее изготовления, а также способ промывания и способ фильтрования с ее помощью. – 2011.
6. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. – 2007.
7. Zhang A., Bai H., Li L. Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films // *Chemical reviews*. – 2015. – Т. 115. – №18. – С. 9801–9868.
8. Pasquarelli R.M., Ginley D.S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Т. 40. – №11. – С. 5406–5441.
9. Li M. et al. Controlling the microstructure of poly (vinylidene-fluoride)(PVDF) thin films for microelectronics // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Т. 1. – №46. – С. 7695–7702.
10. Singh D. et al. An efficient route to fabricate fatigue-free P(VDF-TrFE) capacitors with enhanced piezoelectric and ferroelectric properties and excellent thermal stability for sensing and memory applications // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Т. 19. – №11. – С. 7743–7750.
11. Mai M. et al. Ferroelectric polymer thin films for organic electronics // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – Т. 2015.
12. Li C.L. et al. Insight into the preparation of poly (vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Т. 361. – №1–2. – С. 154–166.
13. Zhang J. et al. Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety // *Scientific reports*. – 2014. – Т. 4. – №1. – С. 1–7.

Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитными гидрогелями

Sorption of heavy metal ions by polyampholyte hydrogels

В.А. ЛИПИН, Т.А. ПОШВИНА, Ю.А. ПЕТРОВА

V.A. LIPIN, T.A. POSHVINA, YU.A. PETROVA

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Санкт-Петербург, Россия

Higher School of Technology and Energy of St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St.Petersburg, Russia

yulia.petrova1997@yandex.ru

Исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать полимер-металлические комплексы, структура которых подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Результаты обработки равновесной сорбции показали, что ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} присоединяются к одному активному центру, образуя при этом координационные комплексы с ионами Cu(II) и Ni(II) . Установлено, что сорбция протекает по механизму ионного обмена. Методом термогравиметрии показано, что энергия активации у полимерметаллических комплексов ПДА, БДА с Cu^{2+} и БДА с Ni^{2+} уменьшается по сравнению с исходными полимерами.

Ключевые слова: полиакриламид, полиамфолитные гидрогели, сорбция, ионы металлов, комплексообразование, энергия активации

The ability of polyampholyte hydrogels to form polymer-metal complexes, the structure of which was confirmed by IR spectroscopy, was studied. The results of equilibrium sorption treatment showed that Cu^{2+} and Ni^{2+} ions attach to the same active site, forming coordination complexes with Cu(II) and Ni(II) ions. It has been established that sorption proceeds according to the ion-exchange mechanism. It has been shown by thermogravimetry that the activation energy of the polymer-metal complexes PDA, BDA with Cu^{2+} , and BDA with Ni^{2+} is reduced compared to the initial polymers.

Keywords: polyacrylamide, polyampholytic hydrogels, sorption, metal ions, complex formation, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-33-36

Введение

Во многих отраслях промышленности происходит образование отходов, содержащих соединения различных металлов, таких как хром, медь, никель и другие, что может приводить к загрязнению окружающей среды [1]. Для удаления этих веществ из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, недостатками которых являются их затратность и недостаточная эффективность. Традиционные нереагентные способы удаления металлов включают несколько этапов: биологическая очистка, адсорбция и коагуляция/флокуляция [2, 3]. Увеличение эффективности удаления тяжелых металлов на стадии адсорбции позволит значительно сократить расход реагентов на последующих этапах очистки. В качестве адсорбентов обычно используют активированный уголь, природные полимеры (например, хитин), синтетические полимеры и ионообменные смолы. Однако сорбционная способность традиционных материалов сильно зависит от таких внешних факторов, как pH, ионная сила раствора и природа удаляемых веществ.

Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, которые содержат в своей структуре кислотные и основные функциональные группы. Они обладают устойчивостью к изменению pH, а также могут взаимодействовать с разноименно заряженными веществами [4].

Целью работы являлось исследование сорбционных свойств полиамфолитных гидрогелей с двухвалентными металлами.

Экспериментальная часть

Полиамфолитные гидрогели получали путём смешения частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминбутана (БДА), взятых в гомологическом ряду с соотношением гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов 1:0,1, соответственно, при температуре 50–60°C [5–7].

Изучение равновесной сорбции ионов металлов полиамфолитными гидрогелями проводилось по методике работы [6]. Были приготовлены водные растворы CuSO_4 и NiSO_4 с концентрациями 10, 50, 100, 150, 200, 250 мг-экв/л. Качественный анализ исходных полиамфолитных гидрогелей до и после сорбции Cu(II) и Ni(II) проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201. Образцы полимеров выдерживались в течение 24 ч в водном растворе CuSO_4 и NiSO_4 с концентрациями 0,001, 0,01, 0,1 и 0,25 н. Десорбцию полученных образцов проводили в 0,1 н. водном растворе HCl в течение 24 часов.

Для расчета энергии активации был проведен термогравиметрический анализ (ТГ) на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур 25–800°C, который заключается в наблюдении массы исследуемых полимерметаллических комплексов при изменении температуры и позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

Результаты и обсуждение

Структурный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей проводили методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах полученных гидрогелей (рис. 1) в области 3300–3500 cm^{-1} происходит частичное перекрытие полос поглощения, соответствующих колебаниям свободной $-\text{NH}_2$ группы аминов и остаточной $-\text{OH}$ группы.

В области значений 1450–1600 cm^{-1} наблюдаются колебания $-\text{CONHR}$ групп, которые показывают, что произошло амидирование карбоксильных групп и колебания остаточной $-\text{COOH}$ группы частично гидролизованного полиакриламида (1640,49–2000 cm^{-1}). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает наличие кислотных и основных функциональных групп в структурах полученных полиамфолитных гидрогелей.

Была исследована равновесная сорбция двухвалентных металлов полиамфолитными гидрогелями.

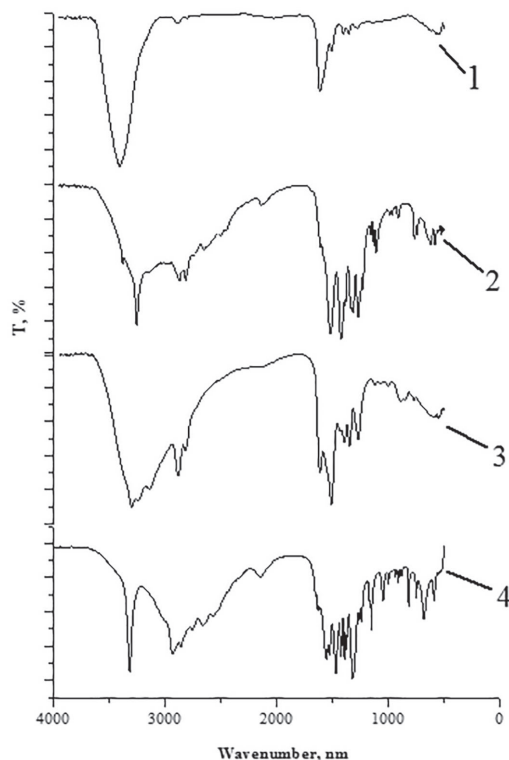


Рис. 1. ИК-спектр полученных полиамфолитных гидрогелей. 1 – частично гидролизированный полиакриламид, 2 – полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА, 3 – полиамфолитный гидрогель на основе ПДА, 4 – полиамфолитный гидрогель на основе БДА.

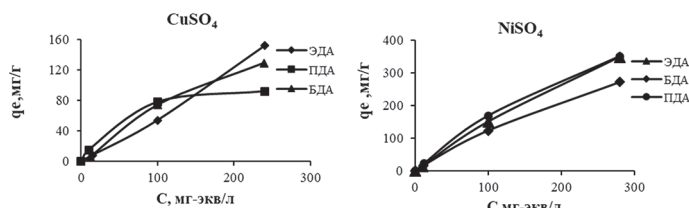


Рис. 2. Равновесная сорбция двухвалентных металлов полиамфолитными гидрогелями.

Увеличение концентрации (рис. 2) сульфата меди и сульфата никеля приводит к практически линейному увеличению сорбционной емкости.

Полученные экспериментальные данные были обработаны изотермами сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича

Экспериментальные данные о равновесной сорбции (табл. 1) достоверно описываются моделью Ленгмюра ($R^2 > 0,99$), то есть

Таблица 1. Параметры уравнений изотерм адсорбции.

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CuSO₄						
ЭДА	0,346	0,011	0,999	2,79	0,708	0,988
ПДА	2,322	0,0017	0,994	1,49	1,039	0,962
БДА	0,228	0,0172	0,993	5,77	0,571	0,873
NiSO₄						
ЭДА	0,095	0,4	0,999	5,21	0,717	0,985
ПДА	0,168	0,023	0,995	7,31	0,791	0,965
БДА	0,097	0,039	0,999	9,18	0,677	0,970
Полиамфолитный гидрогель	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
CuSO₄						
ЭДА	$-9 \cdot 10^{-8}$	2,357	0,806	128,33	1,021	0,792
ПДА	$-2 \cdot 10^{-7}$	1,581	0,878	112,41	1,169	0,909
БДА	$-7 \cdot 10^{-8}$	2,627	0,938	164,74	1,013	0,993
NiSO₄						
ЭДА	$-3 \cdot 10^{-8}$	4,082	0,786	49,88	2,175	0,799
ПДА	$-6 \cdot 10^{-8}$	2,887	0,831	45,62	6,229	0,853
БДА	$-3 \cdot 10^{-8}$	4,082	0,815	59,22	8,619	0,808

наибольший вклад в сорбцию металла вносит только одна функциональная группа – карбоксильная – за счет образования соли.

Модель Ленгмюра предполагает, что сорбция протекает на гомогенной поверхности, то есть все центры обладают одинаковой энергией. Взаимодействие сорбата идет только с одним активным центром сорбента и описывает теорию мономолекулярной адсорбции.

Рассчитанные значения R_L показывают, что система стремится к необратимому состоянию, что подтверждает нерастворимость полученного комплекса в таких растворителях, как этанол, бензол, ацетон.

Значения кажущейся энергии сорбции E свидетельствуют о том, что сорбция металла полиамфолитными гидрогелями является физической. Модель Дубинина-Радушкевича хорошо описывает физическую сорбцию, молекулы сорбата при этом удерживаются на поверхности сорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса. Однако для исследуемых полиамфолитных гидрогелей сорбция металла происходит не путем объемного заполнения пор сорбента, а путем заключения металла в полимерную сетку карбоксильными и аминогруппами.

Была исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+}

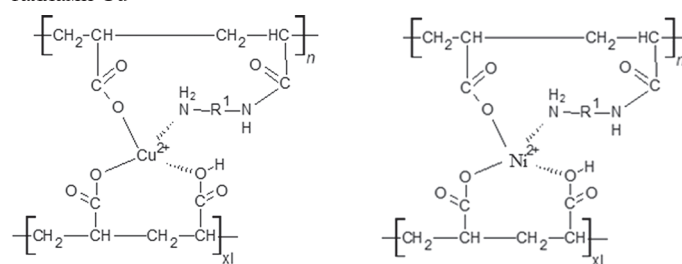


Рис. 3. Координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Образование хелатного комплекса (рис. 3) происходит за счет присоединения металла валентными связями к карбоксильным группам и координационными – к аминно- и гидроксильной группе. Образование комплексов сопровождается сильной гидрофобизацией продукта, что может быть связано с экранированием гидрофильных групп.

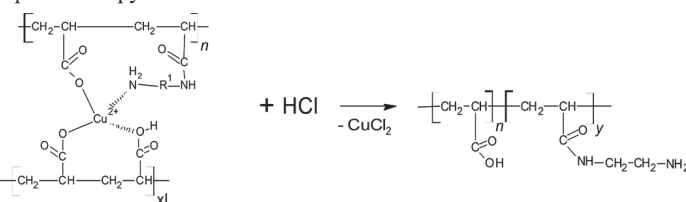


Рис. 4. Реакция десорбции полиамфолитных гидрогелей в 0,1 N HCl.

Таблица 2. Параметры моделей кинетики сорбции.

Полиамфолитный гидрогель	Модель псевдо-первого порядка			Модель Еловича			
	k_{ad} (мин ⁻¹)	q_e (мг/г)	R ²	α , г/(г·мин)	β (г/мг)	R ²	
CuSO ₄							
ЭДА	0,0368	5,610	0,670	8,972	1,017	0,907	
ПДА	0,0138	3,076	0,927	80,11	1,016	0,859	
БДА	0,0230	0,923	0,933	110,34	3,236	0,962	
NiSO ₄							
ЭДА	0,0230	12,078	0,906	0,273	0,324	0,966	
ПДА	0,0230	15,346	0,914	4,199	0,203	0,919	
БДА	0,00921	2,716	0,896	35,38	1,122	0,810	
Полиамфолитный гидрогель	Модель псевдо-второго порядка			Модель Морриса-Вебера			
	k (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	q_e (мг/г)	R ²	h (мг г ⁻¹ мин ⁻¹)	k_d (мг/(г·мин ^{1/2}))	C , мг/г	R ²
CuSO ₄							
ЭДА	0,0106	7,634	0,992	0,619	0,036	0,587	0,900
ПДА	0,00862	10,101	0,992	0,880	0,028	0,641	0,939
БДА	0,0453	4,902	0,999	1,089	0,016	0,811	0,949
NiSO ₄							
ЭДА	0,000507	15,385	0,969	0,120	0,101	0,189	0,996
ПДА	0,00174	27,027	0,990	1,269	0,054	0,382	0,898
БДА	0,0106	16,667	0,997	2,933	0,015	0,800	0,898

Десорбцию полиамфолитных гидрогелей проводили с помощью выдерживания образовавшихся комплексов в 0,1 Н водном растворе HCl (рис. 4).

В этом случае водород замещает металл, тем самым восстанавливая гидрогели до исходного состояния. Можно предположить, что присоединение металла происходит по механизму ионного обмена.

Полученные экспериментальные данные были обработаны различными моделями кинетики сорбции (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что полученные экспериментальные данные по кинетике сорбции достоверно описываются моделью псевдо-второго порядка реакции. Модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае считается, что реакция между сорбатом и функциональными группами сорбента является реакцией второго порядка, и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Данная модель имеет наибольшие численные значения коэффициентов детерминации для полученных экспериментальных данных и позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ.

Скорость адсорбции растворенного вещества пропорциональна количеству доступных участков на адсорбенте. Это свидетельствует о том, что наибольший энергетический вклад в сорбцию металла вносит карбоксильная группа, которая образует с ним прочные ионные связи, что согласуется с вышеприведенными данными о равновесной сорбции.

Таким образом, согласованность экспериментальных данных с моделью псевдо-второго порядка показывает, что сорбция меди полиамфолитными гидрогелями сопровождается химическим взаимодействием.

На термограммах исходных гидрогелей ЭДА, ПДА и БДА видно, что полимеры разлагаются двухступенчато, а полимерметаллические комплексы с медью трехступенчато – в случае с ПДА и БДА, и двухступенчато – в случае с ЭДА, комплексы с никелем разлагаются одноступенчато во всех случаях.

На первой ступени происходит дегидратация образцов чистого гидрогеля (до 214°C). Можно отметить, что дегидратация происходит и у полимерметаллического комплекса (до 209°C), но менее интенсивно, что свидетельствует об отсутствии свободной воды в составе комплекса и высвобождении только связанной воды, которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью. Первая ступень разложения полимерметаллических комплексов (210–310°C) соответствует окислению CuSO₄ и NiSO₄ до соответствующих оксидов.

Вторая ступень разложения исходных образцов гидрогелей соответствует термоокислительной деструкции полимера и разрыву химических связей. При разложении полимерметаллического комплекса также происходит деструкция полимерной сетки, но в более узком температурном диапазоне (375–410°C).

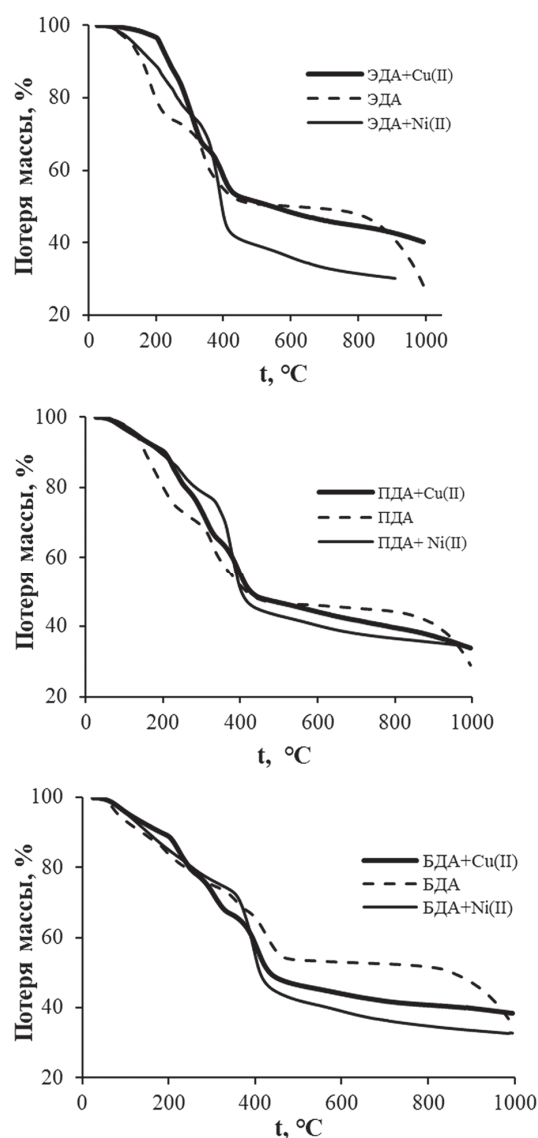


Рис. 5. Термограммы ЭДА, ПДА, БДА.

Третья ступень разложения полимерметаллических комплексов может соответствовать термодеструкции полимерной сетки гидрогеля.

Увеличение длины углеводородного радикала алифатических диаминов приводит к появлению дополнительного этапа разложения полимера. Можно предположить, что на втором этапе происходит не только окисление меди, но и разрыв валентных связей

между карбоксильными группами полиамфолитного гидрогеля ПДА и Cu(II).

В случае с никелем проявление только одной ступени может быть связано с тем, что образуется комплекс другой структуры. Никель адсорбируется исключительно на поверхности и внутри полимерной сетки не заключается. Получается плотная однородная структура и, вероятнее всего, из-за образования такой структуры полимерметаллические комплексы с Ni(II) разлагаются по одной ступени.

Из рис. 5 следует, что присутствие Cu(II) и Ni(II) в структуре полимерной сетки повышает термическую стабильность полиамфолитных гидрогелей. На всех термограммах можно заметить, что термоокислительная деструкция полимерметаллических комплексов заканчивается при 420–430°C, а наибольшая потеря массы образцов не превышает 70%.

На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации (E_a) для каждой ступени. Видно, что E_a уменьшается в случае ПДА и БДА с медью и БДА с никелем (табл. 3).

Таблица 3. Энергия активации полимерметаллических комплексов.

№ ступени	E_a , кДж/моль		
	ЭДА	ЭДА+Cu(II)	ЭДА+Ni(II)
1	48,21	96,4	99,5
2	24,06	41,56	—
3	—	—	—
	ПДА	ПДА+Cu(II)	ПДА+ Ni(II)
1	51,78	39,56	96,97
2	19,54	14,84	—
3	—	28,57	—
	БДА	БДА+Cu(II)	БДА+ Ni(II)
1	157,98	63,31	99,51
2	26,9	14,55	—
3	—	29,38	—

Выводы

Полученные полиамфолитные гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов

этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА) обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu^{2+} (4–10 мг/г) и Ni^{2+} (5–24 мг/г), образуют при этом устойчивые нерастворимые комплексы. Результаты обработки равновесной сорбции показали, что ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} присоединяются к одному активному центру, образуя при этом координационные комплексы. Установлено, что сорбция протекает по механизму ионного обмена. Результаты расчета энергии активации образовавшихся полимерметаллических комплексов на основе ПДА и БДА показали, что данные полимеры можно использовать в качестве катализаторов. Полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве материалов для удаления тяжелых металлов из водных растворов.

Литература

1. Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999;53(1):115-129.
2. Савичев О.Г. Биологическая очистка сточных вод с использованием болотных биогеоценозов // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. №1, с 69–74.
3. Краснова Т.А., Горелкина А.К., Кирсанов М.П. Использование адсорбции для снижения загрязнения водных ресурсов // Экология и промышленность России, 2018. Т. 22. №1. С. 44–49.
4. Rehman T., Shah L., Khattak N.S., Khan A., Rehman N., Alam S. Superabsorbent Hydrogels for Heavy Metal Removal. 2019, p 1–12.
5. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Петрова Ю.А., Баржеева И.С. Способ получения полиамфолитного гидрогеля Пат. РФ 2765637 // Б.И. 2022, №4.
6. Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A. Polyampholyte hydrogels based on aliphatic diamines // *Fibre chemistry*, 53, №1, 2021, P.11–14.
7. Lipin V.A., Evdokimov A.N., Sustavova T.A., Petrova Yu.A. Kinetics and Equilibrium Sorption of Cation Cu^{2+} by Polyampholyte Hydrogels Based on Hydrolyzed Polyacrylamide and Aliphatic Diamines // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 96, No.3, pp. 645–647, 2022, ISSN 0036-0244.

Увеличение эластичности клеевого шва на основе полиуретана Increasing the elasticity of polyurethane-based adhesive joints

Н.П. КОТЕНКО, А.В. ТИНГАЙКИН, И.Б. ИЛЬЧИБАЕВА

N.P. KOTENKO, A.V. TINGAIKIN, I.B. ILCHIBAEVA

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Ростовская обл., г. Новочеркасск

Platov South-Russian State Polytechnic University, Rostov region, Novocherkassk

pku@npi-tu.ru

Исследованы новые полиуретановые композиции с полиолами на основе пропиленгликоля и глицерина. Определены технологические параметры клеевой композиции: время старта, гелеобразования и время жизни (отлипа) клея. Разработан состав композиции для максимальной эластичности клеевого шва.

Ключевые слова: полиол, полиуретан, клеевая композиция, пена, эластичность, изоцианат

New polyurethane compositions with polyols based on propylene glycol and glycerin have been studied. The technological parameters of the adhesive composition were determined: the start time, gelation time, and the adhesive life (tack-free) time. The composition for maximum elasticity of the adhesive line has been developed.

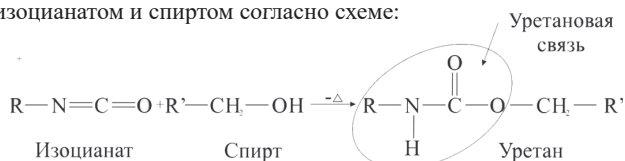
Keywords: polyol, polyurethane, adhesive composition, foam, elasticity, isocyanate

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-37-39

Полиуретановые клеи и пены получили свое широкое применение в строительной, обувной, текстильной промышленности, т.к. обладают высокой морозостойкостью и хорошей адгезией ко многим материалам. Адгезия обусловлена силами физического притяжения, возникающими из-за близкого контакта между пленкой адгезива и субстратом, и усиливается за счет водородных связей, которые полиуретан может распространять на многие субстраты. Клей смачивает поверхности субстратов и обеспечивает начальную адгезию, которая еще не является несущей (основной) силой, скрепляющей две части изделия. Клеевое соединение достигает необходимой силы за счет последующего отверждения [1–3].

В состав полиуретановых клеевых композиций входят два основных компонента – А и В. Компонент А – полиол, состоящий из простых полиэфиров на основе пропиленоксида, этиленоксида или глицерина, а также различных катализаторов и спецдобавок. Использование полиолов объясняется тем, что при комнатной температуре они представляют собой жидкости, обладающие значительной низкотемпературной гибкостью. Компонент В – метилendiизоцианат (МДИ).

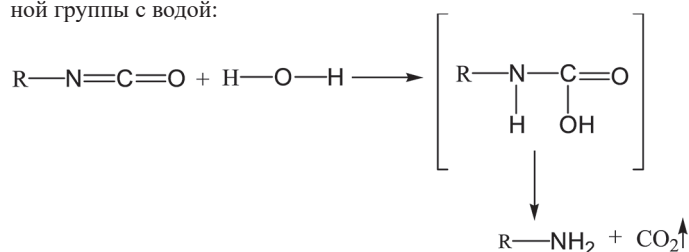
Реакция образования полиуретанового полимера протекает между изоцианатом и спиртом согласно схеме:



Реакции с полифункциональными реагентами способствуют поперечной сшивке полимеров [4].

Реакции образования газа

Для того, чтобы получилась пена, полиуретановые полимеры должны быть увеличены в объеме или раздуты введением в реакционную смесь пузырьков газа. Удобный источник газа — это диоксид углерода. Он может быть получен *in situ* (т.е. непосредственно внутри реакционной смеси) в результате реакции изоцианатной группы с водой:



Промежуточный продукт этой реакции – термически нестабильная карбаминная кислота, которая самопроизвольно разлагается на амин и диоксид углерода. Ячейки в конечной эластичной полиуретановой пене образуются в результате воздействия вспенивающего газа, диффундирующего внутрь пузырьков, зарождающихся в системе во время смешения. Пузырьки растут, достигая своего окончательного размера, который определяется количеством доступного вспенивающего агента, экзотермой реакции и степенью стабилизации пузырьков.

Целью данных исследований являлось улучшение эластичности клеевого шва двухкомпонентных полиуретановых клеев.

Цель была достигнута при решении следующих задач исследования:

1. Подобраны простые полиэфиры с более низким гидроксильным числом и высокой молекулярной массой для замены ими основного базового полиэфира.
2. Оценено влияние произведенной замены базового компонента от 20 до 100% по массе с описанием конечных свойств продукта.
3. Определены технологические параметры клеевой композиции: время старта, гелеобразования и время жизни (отлипа) клея.
4. Разработан состав композиции для максимальной эластичности клеевого шва.

Компоненты клея смешивают при температуре около 20°C непосредственно перед применением, т.к. жизнеспособность образующихся при этом гелеобразных составов – от нескольких минут до 3 часов. Продолжительность отверждения клеевого слоя – несколько часов при комнатной температуре.

Геометрические и морфологические факторы являются причиной широкой вариативности физических свойств, присущих эластичным полиуретановым пенам [4–6].

Временем старта считается время начала обильного образования в пене пузырьков газа и осветление пены. Методика измерения времени старта следующая: в стакан емкостью 200 мл наливают последовательно 20 г полиола и 24 г МДИ, перемешивают автоматической мешалкой с числом оборотов 1500 об/мин в течение 5 сек, с помощью секундомера засекая время старта.

Временем гелеобразования считается время от начала реакции гидроксильных групп –ОН с NCO группами изоцианата (МДИ) до момента поднятия «шапки». При этом перестают тянуться нити (рис. 1).

Время отверждения (жизни) – это минимальное время прессования, в течение которого клеевой шов набирает свою максимальную

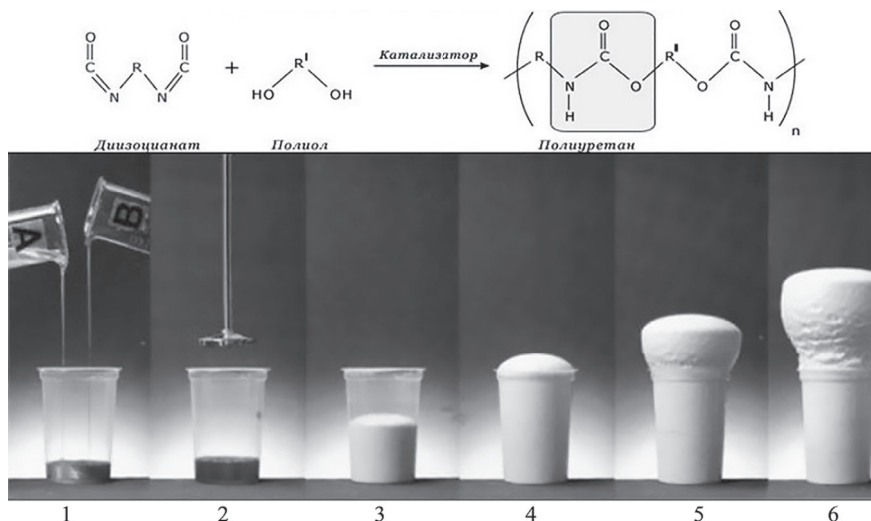


Рис. 1. Время гелеобразования (2 – время старта; 4 – время гелеобразования; 6 – время «жизни»).

прочность. Это составляет около 50–70% от конечной прочности клеевого соединения.

Температура отверждения может варьироваться от 20 до 300°C. Режим отверждения влияет на конечную прочность клеевого шва. При низких температурах в клеевом шве может образовываться сетчатая структура с низкой температурой стеклования. И наоборот, при высокой температуре образуется сетчатый полимер с высокой температурой стеклования, и прочность соединения клеевого шва с отрывным покрытием возрастает.

Для исследования эластичности клеевого шва применялся метод определения твердости по Шору А на приборе – дюрометре. При этом измерялась глубина вдавливания в материал определенного индентора под действием силы в заданных условиях (рис. 1). Образец должен представлять собой пластину или шайбу с параллельными плоскостями толщиной не менее 6 мм.

Таблица 1. Состав исходного полиола.

Наименование компонента	Процентное содержание, по массе
Простой полиэфир Лапрол ТП 1000	85–90%
Простой полиэфир Voranol CP450	3–5%
Простой полиэфир Voranol 2000L	До 3%
Катализатор DMDEE, TEDA 33%	1–1,5
Катализатор Ацетат калия	До 1%
Антипирен(пластификатор) TCPР	До 1,5%

Таблица 2. Характеристики простых полиэфиров.

Наименование показателя	Лапрол ТП 1000	Inovol C220	Inovol F3500	Inovol 330N
1. Гидроксильное число, мг КОН/г	150–160	56 ± 1,5	45,5–49,5	34 ± 1,5
2. pH, в пределах	4,5–7,0	5,0–7,0	5,0–7,0	5,0–7,0
3. Вязкость динамическая при 25°C, мПа·с	200–300	270–370	600–700	800–1000
4. Массовая доля воды, % масс., не более	0,045	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05
5. Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,08
6. Содержание ионов калия (K ⁺), мг/дм ³ , не более	10	1,05 ± 0,1	1,05 ± 0,1	1,05 ± 0,1
7. Молекулярная масса	1000	2000	3500	4700

Таблица 3. Показатели клеевой композиции с полиэфиром Inovol F3500

Показатели	ТП 1000 – 100%	(ТП 1000) – 80% + (F3500) – 20%	(ТП 1000) – 60% + (F3500) – 40%	(F3500) – 100%
Тест «в стакане» – с перемешиванием (1500 об/мин)				
Время старта, с	6,5	6,5	6	7
Время гелеобразования, с	21,5	21,5	20,5	22,5
Время подъёма, с	36,5	37,5	37	38,5
Шор А шапки пены через 1 час	60–65	58–60	55–56	51–50
Плотность, г/см ³	94,1	93,3	96,2	98,5
Тест в тонком слое на холодном металле – с перемешиванием				
Время старта, с	28	28	31	30
Время отлипа, с	50	44	45	45
Шор А поверхности через 1 час	74,9	72,4	69,7	67

Объектом исследований являлся полиол – компонент А полиуретановой композиции, а также клеевые швы при склеивании стеновых панелей толщиной 100 мм. Состав исходного полиола приведён в таблице 1.

В клеевой композиции была произведена частичная или полная замена базового простого полиэфира Лапрол ТП 1000 на полиэфиры с молекулярной массой выше 2000 г/моль и гидроксильным числом не выше 56 мг КОН/г (Inovol C220, Inovol F3500, Inovol 330N). Характеристики этих простых полиэфиров приведены в таблице 2.

Полиэфир простой Лапрол ТП 1000 – это продукт анионной полимеризации оксида пропилен. Inovol C220 представляет собой разновидность полиэфира на основе пропиленгликоля. Inovol F3500 и Inovol 330 представляют собой разновидности полиэфиров на основе глицерина.

Данные испытаний клеевых композиций с массовой долей компонента А – 18% и компонента В – 21,6% проводились при температуре 25°C и показали, что:

1. При замене полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 20, 40 и 100% на Inovol C220 установлено, что
 - нет изменений в технологических временах;
 - увеличение твердости по Шору А (уменьшение эластичности) с 65 единиц до 67.
2. При замене полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 20, 40 и 100% на Inovol F3500:

- нет изменений в технологических временах;
- уменьшение твёрдости по Шору А (увеличение эластичности): при 20% – с 65 единиц до 58; при 40 и 100% с 65 до 51.

3. В ходе замены полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 50 и 100% на Inovol 330N:

- наблюдается изменение времени гелеобразования и подъема: при 50% – гель с 21 до 19 с; подъем с 38 до 36 с; при 100% – гель с 21 до 20 с; подъем с 38 до 42 с.
- уменьшение твердости по Шору А (увеличение эластичности): при 50% – с 65 единиц до 51; при 100% – с 65 единиц до 49.

Сохранение технологических времён при замене базового полиэфира на полиэфиры Inovol, скорее всего, связано с одинаковой функциональностью продуктов. Можно отметить, что самым неудачным вариантом замены оказался Inovol C220, т.к. значения твердости по Шору А выросли до 77–79 единиц.

На наш взгляд, оптимальным полиэфиром для замены служит Inovol F3500. Данные испытаний клеевых композиций из полиэфира на основе глицерина приведены в таблице 3.

Проведение физико-механических испытаний клеевого шва (таблица 4) показало, что:

- при замене на Inovol C 220 происходит увеличение плотности клеевого шва и увеличение предела прочности на сжатие, но при этом уменьшение прочности на растяжение;
- при замене на Inovol F3500 наблюдается незначительное уменьшение плотности клеевого шва и увеличение прочности на растяжение и на сжатие;
- при замене на Inovol 330N наблюдается незначительное уменьшение плотности клеевого шва, но увеличение прочности на растяжение и сохранение прочности на сжатие.

Прочностные характеристики клеевого шва при склеивании стеновых панелей толщиной 100 мм даны в таблице 4.

Таблица 4. Прочностные характеристики клеевого шва.

Содержание полиэфира в полиоле	Предел прочности на растяжение, мПа	Предел прочности на сжатие, мПа
Исходный образец	0,13	0,07
20% Inovol C 220	0,116	0,072
40% Inovol C 220	0,12	0,074
100% Inovol C 220	0,11	0,078
20% Inovol F3500	0,13	0,073
40% Inovol F3500	0,14	0,079
100% Inovol F3500	0,145	0,081
50% Inovol 330N	0,15	0,09
100% Inovol 330N	0,178	0,09

Полученные данные показывают, что замена полиэфира Лапрол ТП 1000 на простые полиэфиры на основе глицерина с молекулярной массой выше 3500 Inovol F3500 и Inovol 330N обеспечивает увеличение эластичности клеевого шва, увеличение плотности пены, а также увеличение предела прочности на растяжение и сжатие.

Повышение эластичности при замене базового полиэфира на Inovol 330N и F3500 происходит, вероятнее всего, вследствие встраивания в структуру полиуретана более эластичных звеньев «нового» компонента с повышенной вязкостью. А технологические времена изменяются под влиянием менее реакционноспособного полиэфира с более низким значением гидроксильного числа и более высокой вязкостью.

Предлагаем для полиуретановой композиции оптимальный состав полиола на основе двух полиэфиров Лапрол ТП 1000 и Inovol F3500 в соотношении 1:1 (по 40–45% мас.) каждого полиэфира.

Литература

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов Пер. с англ./ Под ред. Дж.М. Бюиста М: Химия, 1982. – с. 240.
2. Кольцов Н.И., Ефимов В.А., Полиуретаны. – М: Химия, 2000.
3. Малышева Г.В. Клеи и области их применения /Ремонт, восстановление, модернизация. 2002. – №5.
4. Марк Ф. Зонненшайн. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение: Перевод с англ. М: Профессия, 2018.
5. Кардашов Д.А. Синтетические клеи: Учебное пособие. – М: Химия, 1986.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 2, М.: Мир, 1983.

Ударная вязкость эпоксинанокмпозитов, модифицированных частицами наполнителей углеродной и монтмориллонитной природы

Impact strength of epoxy nanocomposites modified with particles of fillers of carbon and montmorillonite nature

А.А. ПЫХТИН

А.А. РЫКHTIN

МИРЭА – Российский технологический университет Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

nanocntpolimer@gmail.com

В работе определено влияние формы наночастиц наполнителей на оптимальный размер агломератов, при котором достигается максимальный уровень ударной вязкости эпоксинанокмпозитов.

Показано, что морфология эпоксинанокмпозитов и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~100 нм), так и на микроуровне (до ~390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).

Впервые установлено, что оптимальные физико-механические свойства достигаются у нанодисперсий и нанокмпозитов только при формировании в структуре эпоксинанокмпозитов агломератов из наночастиц размером 180–280 нм.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, эпоксидные нанодисперсии и нанокмпозиты, структура, агломераты

In the work, the influence of the shape of filler nanoparticles on the optimal size of agglomerates, at which the maximum level of impact strength of epoxy nanocomposites is achieved, is determined.

It is shown that the morphology of epoxy nanocomposites and the size of agglomerates in the epoxy oligomer, both at the nano- (up to ~ 100 nm) and micro-levels (up to ~ 390 nm), practically do not change during the curing process when the binder passes from the liquid to the solid state (matrix).

It has been established for the first time that the optimal physical and mechanical properties are achieved in nanodispersions and nanocomposites only when agglomerates of nanoparticles with a size of 180–280 nm are formed in the structure of epoxy nanocomposites.

Keywords: epoxy oligomers, epoxy nanodispersions and nanocomposites, structure, agglomerates

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-40-43

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают уникальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств. Благодаря этому они нашли широкое применение в различных отраслях современной промышленности, в том числе в текстильной, авиационной, медицинской, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и т.д. Для данных материалов характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства и т.д. [1–5].

Для улучшения комплекса физико-механических характеристик в эпоксидные олигомеры [1–4] и термопластичные полимеры [2, 5] вводят наночастицы различной природы и начальных размеров. Наночастицы (НЧ) в полимерной матрице, благодаря наноразмерным свойствам и высокой удельной поверхности, оказывают влияние на формирование гетерогенной структуры и межфазных слоев, что не может не воздействовать на комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

В научно-технической и патентной литературе, посвященной полимерным нанокмпозитам, приводятся многочисленные данные о влиянии концентрации нанонаполнителей на различные физико-механические характеристики [6–10]. Практически во всех работах показано, что на зависимостях свойств от концентрации наночастиц при их оптимальной концентрации наблюдаются экстремумы (максимумы или минимумы) [7–9]. Так, прочностные характеристики возрастают в ~1,5 раза, модуль упругости – в ~1,5–4 раза, ударная вязкость – в ~2 раза и т.д. [6–12].

Также широко известно, что свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на эпоксид-

ной матрице определяются параметрами структуры и уровнем ее гетерогенности, которая зависит от размера частиц дисперсной фазы [13].

Наиболее чувствительной к размеру дисперсных частиц в ДНПКМ характеристикой является ударная вязкость [15], что показано в работах по созданию ударопрочных пластиков [15, 17]. Такое поведение дисперсных систем связано с взаимодействием вершины растущей микро- и макротрещины с гетерогенными включениями разных размеров в структуре полимерного композита [15, 16].

На зависимости ударной вязкости ДНПКМ от размера частиц наблюдается максимум при оптимальном размере и концентрации дисперсных частиц. В работах [15, 16] показано, что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице до значений, приближающихся к радиусу вершины растущей трещины, последняя при движении по гетерогенному материалу практически не взаимодействует с дискретными включениями, а ударная вязкость композита снижается. Увеличение размера частиц приводит к снижению концентрации частиц в единице объема полимерной матрицы и уменьшению вероятности столкновения трещины с частицами, что также приводит к снижению ударной вязкости. Так, повышение ударной вязкости в ударопрочном полистироле (УПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирольном сополимере (АБС) наблюдается при оптимальном размере частиц каучука: в АБС-пластике при ~250 нм, а для УПС – ~1–2 мкм [15, 17].

В данной работе приводятся данные по распределению и агломерации наночастиц углеродной и минеральной природы, разной формы, размера и содержания в эпоксидном олигомере при смешении; по формированию структуры нанодисперсий на различных уровнях гетерогенности и влиянию ее параметров на ударную

вязкость нанокомпозитов. Отдельно рассматривается вопрос о стабильности начальной структуры нанодисперсий в процессе смешения, отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры эпоксидной матрицы.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~ 92 об.% и $MM_{cp} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~ 5 об.%).

Эпоксидиановые системы отверждали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость – 30 мПа·с, плотность – 0,995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп – 24 г/экв.), характеризующимся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Дисперсно-наполненные системы отверждали при 20°C в течение 24 часов, затем при 80°C – 10 часов.

Для исследования были выбраны наполнители отечественного производства, различающиеся химической природой (углеродная и оксидная), начальными размерами частиц и их формой.

Основные характеристики нанонаполнителей: углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т ТУ 2166-001-13800624-2003, астралены типа «В» марки УФН А2 01а ТУ 2166-001-13800624-2003, нанопористые углеродные микроволокна марки П.02 ТУ 2166-004-13800624-2004 (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», г. Санкт-Петербург), природный натриевый бентонит марки ПБА ГОСТ 7032-75 (ООО «Компания БЕНТОНИТ»), – приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей.

Нанонаполнитель	$F_{ч}, k_c$	$d_{нч},$ нм	$S_{уд},$ м ² /г	Плотность, г/см ³	$\Phi_m,$ об.д.
				$\rho_{ист}/\rho_{нас}$	
Астралены типа «В» марки УФН А2 01а	Полиэдрическая 2,5	35	180	2,0/0,80	0,18
Углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т (УНТ)	Цилиндрическая 6,0	20	400	1,6/0,7	0,25
Нанопористые углеродные микро- волоконна марки П.02 (НУМ)	Цилиндрические 6,0	50	350	1,7/0,8	0,25
Природный натриевый бентонит марки ПБА	Пластинчатая 5,0	135	75	2,6/1,78	0,38

Примечание: $F_{ч}$ – форма частиц наполнителей, k_c – коэффициент формы частиц нанонаполнителей, $d_{нч}$ – диаметр частиц наполнителя, $S_{уд}$ – геометрическая удельная поверхность, $\rho_{ист}$ – истинная плотность, $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, Φ_m – максимальная доля наполнителя.

Для распределения наночастиц в эпоксидном олигомере нами была разработана технология дробного (ступенчатого) введения и распределения нанонаполнителей в ЭО на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) для получения нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов с заданной структурой и комплексом свойств, заключающаяся в многократном последовательном разбавлении высококонцентрированной дисперсии наночастиц в ЭО с последующим механическим смешением при разных температурных режимах [13]. Отвердитель вводили в систему после распределения наночастиц в объеме эпоксидного связующего. Исследованные системы (с разным уровнем гетерогенности) остаются стабильными в течение 1 месяца.

Процессы структурообразования и размер агломератов из наночастиц (уровень гетерогенности) регулировали путем изменения концентраций нанонаполнителей в жидком эпоксидном олигомере без изменения параметров технологии процесса смешения.

Распределение наночастиц и их размеры в жидком эпоксидном олигомере оценивали оптическим методом по спектрам мутности (закон Бугера – Ламберта – Бера) с использованием колориметра КФК-2 и кривой Геллера, как принято в коллоидной химии для исследования ультрадисперсных частиц [18].

Результаты исследований и обсуждение

С увеличением содержания наночастиц в ЭО размер светорассеивающих частиц увеличивается и происходит их агломерация. В качестве примера на рис. 1 и рис. 2 приведены зависимости размера светорассеивающих частиц от концентрации нанотрубок марки УФН А1 01т (МУНТ), астраленов типа «В» марки УФН А2 01а, П.02 (НУМ), ПБА в DER-330.

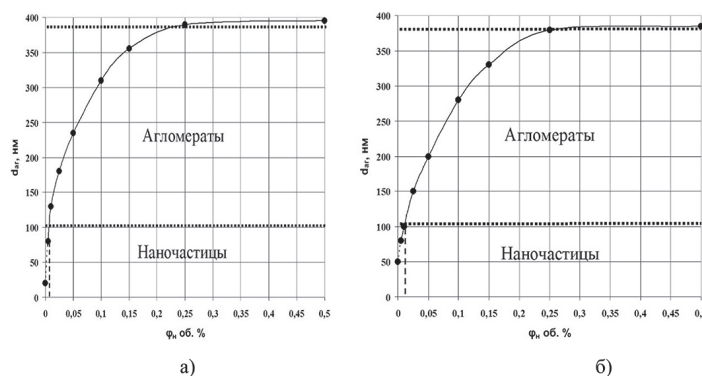


Рис. 1. Зависимость размера агломератов наночастиц (d_{ag}) МУНТ (а), астрален «В» (б) в DER-330 от содержания нанонаполнителя.

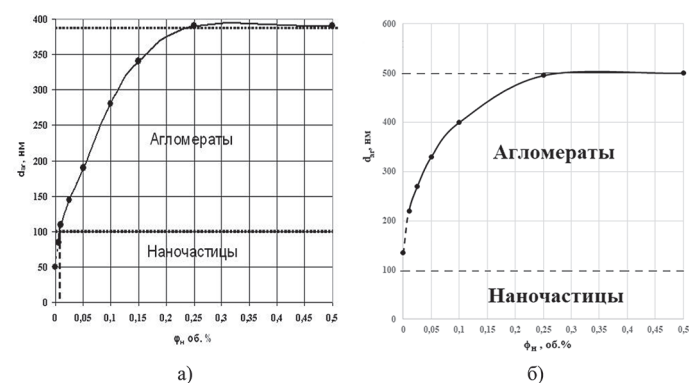


Рис. 2. Зависимость размера агломератов наночастиц (d_{ag}) НУМ (а), бентонит ПБА (б) в DER-330 от содержания нанонаполнителя.

Установлено, что с помощью предложенной методики введения нанонаполнителей углеродной и оксидной природы для получения жидких нанодисперсий в эпоксидиановых олигомерах на зависимостях диаметра агломератов из наночастиц от их концентрации (рис. 1 и рис. 2) можно выделить три основных области гетерогенности: область 1 – при концентрациях до ~ 0,01 об.% удается распределить частицы МУНТ и НУМ на наноуровне ~ 80 нм и астралены типа «В» – ~ 90 нм, область 2 – при увеличении концентрации от 0,01 об.% до ~ 0,25 об.% происходит снижение скорости агломерации наночастиц и формирование крупных агломератов на микроуровне до ~ 380 нм, область 3 – при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается стабилизация процесса агломерации и формирование агломератов из наночастиц размером ~ 380–400 нм.

Размеры пластинок бентонита ПБА изначально превышают 100 нм, однако при исследовании процессов агломерации частиц данного наполнителя также прослеживается аналогичная зависимость с двумя характерными зонами образования агломератов и стабилизации их роста.

Закономерности формирования структуры агломератов и дисперсий ЭО были получены для жидких систем на основе DER-330.

При отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксинанокомпозитов может происходить дальнейшая агломерация наночастиц с увеличением размера агломератов и изменением параметров структуры. В связи с этим исследовали морфологию жидких нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов после отверждения.

Для исследования структуры отвержденных эпоксидных нанокомпозитов с разным начальным уровнем гетерогенности был

использован метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе E301 Phillips [19].

В ходе экспериментов было показано, что при переходе эпоксидных нанодисперсий из жидкого состояния в твердое (отверждение) размер агломератов наночастиц практически не изменяется при выбранных режимах отверждения (24 часа при 20°C с последующей термообработкой при 80°C).

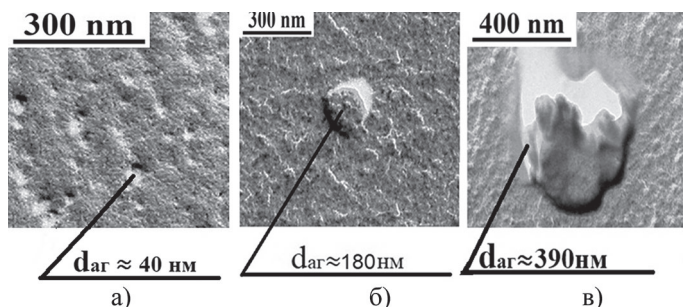


Рис. 3. Микрофотография структуры эпоксиананокмпозитов DER-330 + наночастицы + ТЭТА МУНТ при разных концентрациях углеродных нанотрубок (а) 0,005 об.%, (б) 0,025 об.%, (в) 0,25 об.%.

В качестве примера на рис. 3 приведены микрофотографии структур эпоксиананокмпозитов на основе ЭО марки DER-330, отвержденные ТЭТА и наномодифицированные МУНТ. Показано, что агломераты наночастиц сохраняют свои размеры в ходе реакции отверждения и составляют: для МУНТ ~ 40 нм при 0,005 об.%, ~ 180 нм при 0,025 об.%, ~ 390 нм при 0,25 об.%. Для всех остальных исследуемых композиций были выявлены аналогичные зависимости.

Ударную вязкость отвержденных эпоксиананокмпозитов определяли по ГОСТ 4561-82 (модуль упругости и прочность при сжатии) и ГОСТ 4647-80 (ударная вязкость по Шарпи без надреза, угол 94°).

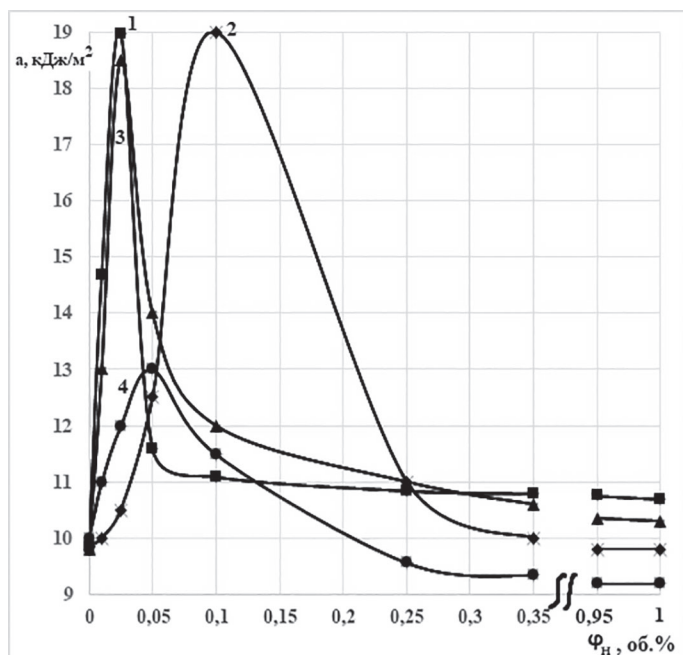


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости нанокмпозита на основе эпоксиананового олигомера марки DER-330 от концентрации нанонаполнителей на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), астралена типа «Б» (2), МУНТ (3) и ПБА (4).

Для всех исследованных нанокмпозитов (рис. 4) на зависимостях свойство – состав в области содержания от 0,001 до 0,1 об.% нанонаполнителей наблюдается повышение прочностных характеристик. Максимум ударной вязкости достигается при введении углеродных нанотрубок и нанопористых микроволокон уже при концентрации 0,025 об.%, для достижения максимальных показателей в нанокмпозите, наполненном астраленами типа В – 0,1 об.%, а бентонитом ПБА – 0,05 об.%. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителей приводит к снижению физико-механических характеристик. В значительной степени при введении нанонаполнителей возрастает ударная вязкость наносистем [20, 21].

Повышение ударной вязкости связано с изменением структуры ДНПКМ и образованием в ней агломератов наночастиц оптимальных размеров ~180–300 нм, что хорошо коррелирует с теоретическими положениями и данными по ударопрочным пластикам (например, АБС). Следует отметить, что максимум ударной вязкости у эпосикомпозитов достигается при формировании агломератов диаметром ~ 180 нм для МУНТ и НУМ, ~200 нм для бентонита ПБА и ~ 280 нм – астралены типа «В» (рис. 5). Дальнейшее увеличение размеров агломератов сопровождается уменьшением значения ударной вязкости эпосисистем.

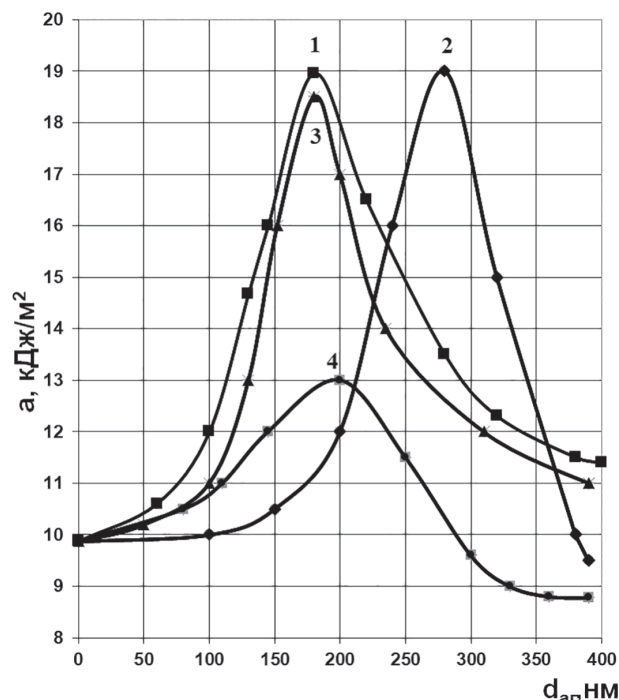


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости систем DER-330 + ТЭТА + нанонаполнитель от диаметра агломератов из наночастиц на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), астралена типа «Б» (2), МУНТ (3) и ПБА (4).

В работах по полимерному материаловедению [6–12] зависимости физико-механических характеристик обычно представляют в координатах от концентрации наночастиц. Зависимости ударной вязкости эпосикомпозитов на основе DER-330 и нанонаполнителей от диаметров агломератов наночастиц имеют экстремальный характер.

Таким образом, с целью повышения ударной вязкости нанокмпозитов практически нецелесообразно диспергировать наночастицы в эпоксидном олигомере и матрице до их начального размера (на наноуровне, менее 100 нм), так как повышение стойкости к ударным нагрузкам наблюдается только при образовании агломератов размером 180–300 нм.

В работах [22, 23] показано, что для существенного повышения ударной вязкости (~ в 1,5–1,9 раз) полимерных наномодифицированных композитов необходимо обеспечение формирования рыхлых агломератов из наночастиц, и доказана их высокая эффективность в сравнении с ультрадисперсными частицами аналогичного размера (150 нм). В данном исследовании было показано, что не только размер частиц, из которых состоят данные агломераты, но и их форма играют большую роль при формировании оптимальной структуры эпосикомпозитов с повышенной ударной вязкостью. Было установлено, что наноразмерные наполнители, имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ), формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (астралены типа «В») – только при 0,1 об.%. Микропластинки бентонита ПБА также склонны к агломерации и повышению ударной вязкости эпоксидной матрицы ~ в 1,3 раза при диаметре агломератов ~ 200 нм. Эффективность модификации полимерной матрицы агломератами из ультрадисперсных частиц пластинчатой формы (бентонит ПБА) существенно ниже, чем при введении наноразмерных частиц МУНТ, НУМ и

астраленов типа «В». Вероятнее всего, это связано с внутренней структурой и рыхлостью агломератов. Данный вопрос является объектом дальнейших научных исследований.

Заключение

В работе показано, что процесс агломерации нано- и ультрадисперсных частиц протекает по одинаковому механизму, и кривые зависимостей диаметра агломератов от концентрации наполнителей имеют аналогичный характер.

Структура и размер агломератов из нано- и ультрадисперсных частиц в эпоксиановом олигомере, как на нано- (до ~ 100 нм), так и на микроуровне (до ~ 390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние

Установлено, что ударная вязкость эпоксиананокмпозитов зависит от размера агломератов из наночастиц и концентрации наполнителей.

Показано, что распределение наночастиц и их агломератов в ЭО на наноуровне (до 100 нм) практически не приводит к повышению ударной вязкости.

Установлено, что только при формировании в структуре эпоксидного олигомера и полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимальных размеров ~ 180–280 нм происходит дисперсное упрочнение и повышение ударной вязкости ~ в 2 раза, а частицы бентонита ПБА, имеющие пластинчатую структуру, только в ~ 1,3 раза при размере агломератов ~200 нм.

Показано, что наноразмерные наполнители, имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ), формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (астралены типа «В») – только при 0,1 об.%.

Литература

1. Каблов Е.Н. //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2. С. 56. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М. и др. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.. 2017. №12 (60). Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
5. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9. Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
6. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н. Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 49–57
7. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием. // Успехи химии. 79 (11). 2010. С. 1027–1064.
8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии, 2013. Т.8. №3. С. 28–46.
9. Новиковский, Е.А. Кандидатская диссертация. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза. – Барнаул. АГТУ им. А.И. Ползунова. 2017. – 178 с.
10. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокмпозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. №3–4. С. 9–12.
11. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. Том 11, №4. 2016. – С. 63–67.
12. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотров С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокмпозитов/ // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №2. – С. 2–7.
13. Пыхтин А.А. Кандидатская диссертация. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокмпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств. – М.: Московский технологический университет. 2017. – 125 с.
14. Ajayan, P.M. Nanocomposite Science and Technology Wiley / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun – VCH, 2003. – 236 p.
15. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II. Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнев В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
16. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. – М: Наука, 2014 – 422 с.
17. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 С.
18. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского университета. 1977. 177 с.
19. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / В.М. Лукьянович – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1960. – С. 90–116.
20. Кн. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокмпозиты. /Под ред. Винг Май Ю., Жонг-Жен Ю. – М: Техносфера. 2011. – 688 с.
21. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев – СПб.: Научные основы и технологии 2013. – 216 с.
22. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров / // Труды ВИАМ №6 (78), 2019. С. 3–12 DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12
23. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Наноэффект в эпокси-нанокмпозитах// Пластические массы. №11–12, 2019. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-3-6.

Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах

FMagnesium hydroxide-based flame-retardant fillers for polymer materials and the effect of particle size on the dehydration process at high temperatures

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.A. BREKHOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

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

kr-otaku@mail.ru

На примере гидроксида магния различных марок, используемых в качестве безгалогенных наполнителей-антипиренов, были впервые рассмотрены закономерности процесса деструкции и дегидратации в зависимости от размера частиц дисперсной фазы – от крупных (45 мкм) до наночастиц (50–100 нм).

Методами ДТА и ТГА установлено влияние размера частиц гидроксида магния на температуру начала разложения, температурный интервал реакции дегидратации, кинетику и объемы выделения воды, тепловые эффекты реакции и формирование коксового остатка при воздействии высоких температур.

Анализ полученных данных позволяет сделать основной вывод: размер частиц безгалогенных наполнителей-антипиренов оказывает существенное влияние на параметры и кинетику процесса разложения гидроксида магния (минерал брусит) при высоких температурах, что необходимо учитывать при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и их переработке.

Показано, что с точки зрения процесса разложения и выделения воды наполнителями-антипиренами при высоких температурах наиболее эффективными для получения ДНПКМ являются марки на основе гидроксида магния с диаметром частиц более ~10 мкм.

Ключевые слова: антипирены, наполнители, гидроксид магния, деструкция, размер частиц, кинетика разложения

Exemplified by various grades of magnesium hydroxide used as halogen-free flame-retardant fillers, the regularities of the destruction and dehydration process depending on the size of the disperse phase particles – from large (45 microns) to nanoparticles (50–100 nm) – were considered for the first time.

By DTA and TGA methods, the effect of the size of magnesium hydroxide particles on the temperature of the beginning of decomposition, the temperature range of the dehydration reaction, the kinetics and volumes of water release, the thermal effects of the reaction and the formation of coke residue when exposed to high temperatures was established.

The analysis of the data obtained allows us to draw the main conclusion - the particle size of halogen-free fire-retardant fillers has a significant effect on the parameters and kinetics of the process of decomposition of magnesium hydroxide (the brucite mineral) at high temperatures, which must be taken into account when creating and processing dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM).

It has been established that from the point of view of the decomposition process and the release of water by flame retardants at high temperatures, grades based on magnesium hydroxide with a particle diameter of more than ~10 µm are the most effective for the production of DFPCMs.

Keywords: flame retardants, fillers, magnesium hydroxide, destruction, particle size, decomposition reaction kinetics

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому институту ООО «НПП ПОЛИПЛАСТИК» за проведение исследований термического анализа.

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных областях существенно ограничивается их способностью к горению. Для создания негорючих и трудногорючих ПКМ в их состав вводят антипирены различной химической природы с разным механизмом действия [1].

Наиболее широкое применение в качестве антипиренов получили галогенсодержащие вещества-антипирены [2], которые при нагревании разлагаются с выделением атома галогена, а также кристаллогидраты, которые выделяют воду и образуют твердый остаток (коксовый остаток – КО, коксовое число – КЧ).

Принятый стандарт ГОСТ 31565-2012 существенно ограничил применение галогенсодержащих антипиренов для ассортимента ка-

бельной продукции в сооружениях с массовым пребыванием людей до показателя НГ, который обозначает кабели, не выделяющие коррозионно-активные газообразные продукты при горении и тлении.

В связи с этим наиболее востребованными оказались минеральные безгалогенные наполнители-антипирены на основе гидроксидов металлов – алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca) – выделяющие при разложении воду в замкнутом объеме со взрывом перегретого пара, причем эндотермическая реакция способствует охлаждению и снижению газообмена на поверхности материала, а также уменьшению дымообразования (высокодисперсная твердая фаза в продуктах горения) [3, 4].

Механизмы действия минеральных антипиренов в полимерах достаточно хорошо изучены [5]. В основном их действие сводится к выделению парогазовой фазы воды при разложении кристаллогидратов, снижению температуры окружающей среды и образованию негорючего твердого остатка (КО) [6].

Дегидратация гидроксида металла (Al, Mg и Ca) в совокупности с направленной кинетикой его разложения промотирует химическую реакцию с образованием трехмерной структуры полимера и его карбонизацию, формируя защитный коксовый слой и увеличивая огнеподавляющий эффект [7, 8]. Причем среди распространенных антипиренов данный эффект наиболее выражен у гидроксида магния $Mg(OH)_2$, присутствие которого в ПКМ сдвигает начало дымовыделения в область более высоких температур (до 500°C), а также снижает его интенсивность [9, 10].

При уменьшении размера дисперсных частиц возрастает их избыточная поверхностная энергия, изменяется элементный состав поверхности и снижается температура плавления (разложения), что может оказывать влияние на термическое разложение частиц гидроксида магния при создании негорючих и трудногорючих полимерных композиционных материалов [11].

В связи с этим представляет интерес рассмотреть вопросы, связанные с разложением минеральных наполнителей-антипиренов и выделением воды из частиц наполнителей разных размеров.

Целью работы является исследование влияния размера частиц и структуры гидроксида магния $Mg(OH)_2$ (минерал брусит) на кинетику разложения, выделение воды, температуры переходов и формирование коксового остатка при воздействии высоких температур.

В качестве объектов были выбраны наполнители-антипирены на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$ с разным диаметром частиц (от 2,5 до 45 мкм) и распределением частиц по размерам – минеральные антипирены марки ЭкоПирен (ЭП), предоставленные компанией ООО «РГХО» (Россия), производящей порошкообразный наполнитель-антипирен из минерала брусита, добытого в ЕАО (Россия).

Для исследования использовали марки гидроксидов магния с разным размером частиц и удельной поверхностью: ЭП 2СА ($d_{cp} \approx 2,8$ мкм), ЭП 3,5 ($d_{cp} \approx 5,2$ мкм), ЭП 5,5 ($d_{cp} \approx 9,86$ мкм), ЭП 10R ($d_{cp} \approx 24,1$ мкм), ЭП 20R ($d_{cp} \approx 45,6$ мкм).

Гранулометрический состав наполнителей-антипиренов с разными диаметрами частиц определяли с помощью анализатора Malvern Mastersizer 2000 фирмы Malvern Panalytical (Великобритания). Были определены гранулометрический состав, средний диаметр частиц, и рассчитан средний диаметр Саудера и Де Брукера, а также удельная поверхность $S_{уд}$ (таблица 1).

Исследованные наполнители-антипирены имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам.

Ниже приведены данные о термохимическом разложении наполнителя-антипирена на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$ различных марок с разным размером частиц.

Процесс термического разложения гидроксида магния разных марок с различными размерами частиц изучали методом дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия).

Нагрев осуществляли в интервале $25-997^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 10 К/мин, масса образцов составляла 50 ± 5 мг. За эталонный образец принимали корунд Al_2O_3 . Эксперимент проводили в инертной среде, а также в среде воздуха со скоростью подачи азота или азота/воздуха – 100 мл/мин.

В результате были получены температурные, временные и массовые параметры разложения гидроксида магния и имеющихся примесей, относительный объем выделившейся воды, энтальпия ΔH реакции разложения, конечная температура образования и доля коксового остатка.

На рис. 1 приведены кривые ДТА и ТГА для гидроксида магния с частицами разного размера для всех исследованных марок.

Кривые ТГА можно разделить на 4 характерные температурные области: область 1 – до температуры начала разложения – T_H – ($\Delta T = T_H - 20^\circ\text{C}$); область 2 – собственно реакция дегидратации и выделение воды ($\Delta T_1 = T_d - T_H$); область 3 – разложение примесей и начало формирования коксового остатка ($\Delta T_2 = T_{k1} - T_d$) и область 4 – завершение формирования коксового остатка ($\Delta T_3 = T_{k2} - T_{k1}$).

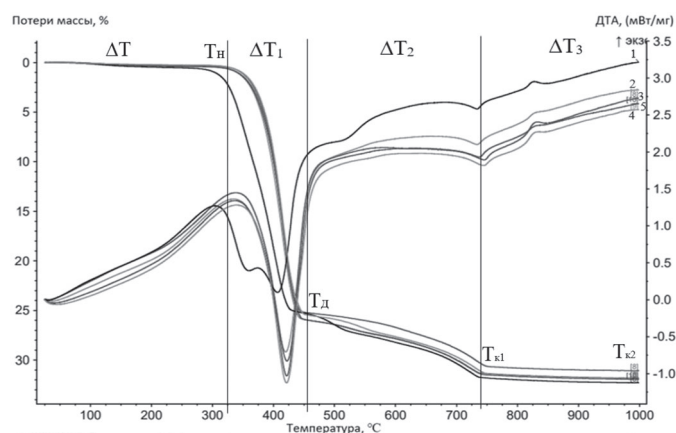


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГА гидроксида магния с частицами разного размера для различных марок: 1 – ЭП 2СА ($d_{cp} = 3$ мкм); 2 – ЭП 3,5 ($d_{cp} = 5$ мкм); 3 – ЭП 5,5 ($d_{cp} = 10$ мкм); 4 – ЭП 10R ($d_{cp} = 25$ мкм) и 5 – ЭП 20R ($d_{cp} = 45$ мкм).

Из приведенных данных следует, что температура начала разложения гидроксида магния находится в пределах от 320 до 380°C и возрастает с увеличением размера частиц.

На рис. 2а показана зависимость температуры начала дегидратации (T_H) гидроксида магния от диаметра частиц наполнителя-антипирена.

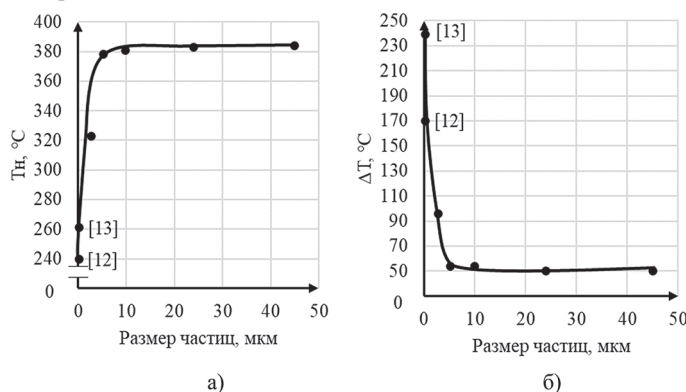


Рис. 2. Зависимость T_H (а) и температурного интервала разложения ΔT_1 (б) гидроксида магния от диаметра частиц наполнителя-антипирена.

С уменьшением размера частиц гидроксида магния от крупных (~ 50 мкм) до макрочастиц (~ 5 мкм) T_H практически не изменяется и составляет $\sim 380^\circ\text{C}$. Заметное снижение T_H (на $\sim 60^\circ\text{C}$) происходит при размере частиц гидроксида магния менее ~ 3 мкм (320°C). В работах [12, 13] были получены данные о температурах начала разложения для наночастиц гидроксида магния с диаметром частиц $100-200$ и $55-300$ нм. Общая тенденция снижения температуры начала дегидратации T_H с уменьшением размера частиц гидроксида магния четко прослеживается, и для наночастиц T_H снижа-

Таблица 1. Характеристики наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния с разными размерами частиц.

Наполнитель – антипирен, марка	Минимальный и максимальный размер частиц, мкм	Средний диаметр частиц d_{cp} , мкм	Диаметр Саудера*, мкм ($D [3,2]$)	Диаметр Де Брукера**, мкм ($D [4,3]$)	$S_{уд}$, м ² /г
ЭП 2СА	0,6–5,0	2,75	1,71	2,97	3,50
ЭП 3,5	1–10	5,20	2,3	5,25	2,63
ЭП 5,5	1–9	9,86	2,9	8,26	2,06
ЭП 10R	2–47	24,0	3,74	15,7	1,60
ЭП 20R	2–89	45,6	4,90	31,1	1,23

Примечание: * – средневзвешенный диаметр, отнесенный к единице поверхности; ** – средневзвешенный диаметр, отнесенный к единице объема.

ется с 380 до 240°C, что необходимо учитывать при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе полимерных матриц с достаточно низкой термостабильностью.

Для более корректного анализа данных о влиянии размера частиц гидроксида магния на процесс разложения на рис. 3а и 3б приведены кривые ТГА и ДТА для частиц размером 3 (ЭП 2СА) и 10 мкм (ЭП 5,5).

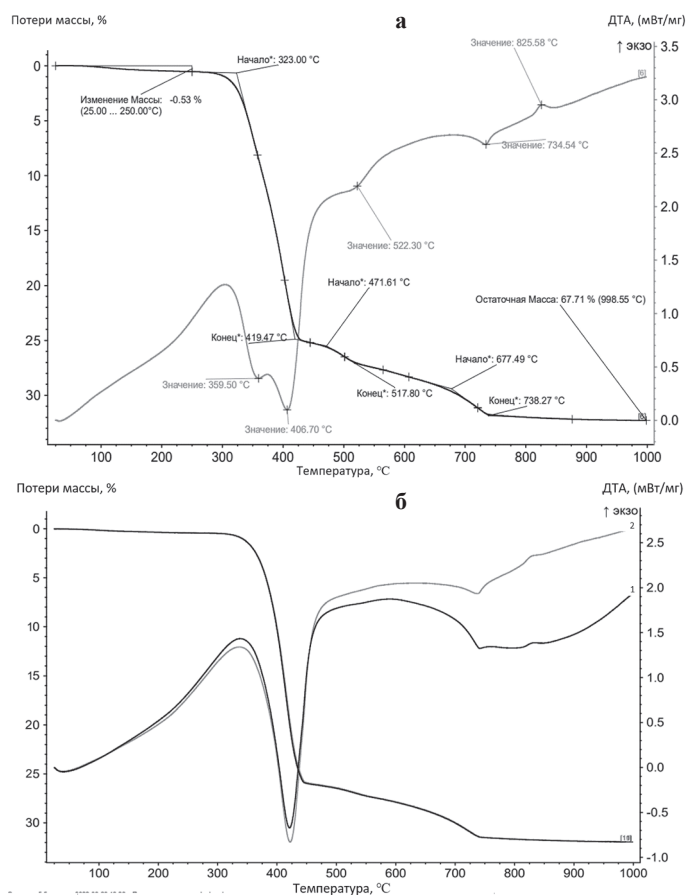
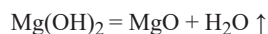


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА гидроксида магния различных марок с частицами разного размера: а – ЭП 2СА ($d_{ср} \approx 3$ мкм) (а); б – ЭП 5,5 ($d_{ср} \approx 10$ мкм) – 1) на воздухе, 2) в азоте.

На примере частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром 10 мкм представлены данные, полученные в разных средах – в азоте и на воздухе. Показано, что на процесс дегидратации $Mg(OH)_2$ среда проведения эксперимента практически не оказывает влияния (рис. 3б).

Таким образом, впервые показано, что размер частиц гидроксида магния оказывает существенное влияние на начало процесса дегидратации при высоких температурах.

В области 2 (ΔT_1) происходит собственно реакция дегидратации $Mg(OH)_2$ с образованием оксида магния и выделением газообразной воды, согласно реакции:



Температура окончания дегидратации (T_d) гидроксида магния разных марок с диаметром частиц от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) практически не изменяется и составляет $\sim 434^\circ C$. При уменьшении диаметра частиц до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) T_d снижается всего на $\sim 15^\circ C$ (до $419^\circ C$), а для наночастиц – на $\sim 25^\circ C$ (до $\sim 410^\circ C$).

Температурный интервал разложения ($\Delta T_1 = T_d - T_n$) гидроксида магния с уменьшением размера частиц наполнителя-антипирена существенно расширяется (рис. 2б). Для частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) $\Delta T_1 \approx 50$ – $54^\circ C$ и практически не изменяется. Уменьшение размера частиц до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) приводит к увеличению ΔT_1 в ~ 2 раза (до $96^\circ C$), а для наночастиц (55–300 нм) наблюдается резкий рост ΔT_1 до $240^\circ C$ (~ 5 раз).

Наибольший интерес при разложении наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния вызывает процесс образования и кинетика выделения паров воды из частиц разного размера. Минерал брусит представляет собой гидроксид магния, который при нагреве выделяет адсорбционную и структурную воду.

Адсорбционная вода выделяется из частиц гидроксида магния при температурах 100– $250^\circ C$ (область 1). Из кривых ТГ для частиц $Mg(OH)_2$ разного размера следует, что содержание адсорбционной воды в них не превышает $\sim 0,5\%$. Предоставленные наполнители-антипирены на основе гидроксида магния характеризуются низкой пористостью частиц и содержанием адсорбционной воды.

Потери массы и объем выделившейся структурной воды из гидроксида магния с частицами разного размера составили: для частиц от 3 (ЭП 2СА) до 45 мкм (ЭП 20R) – 77–83 мл/г, или 245–252 мг/г. Значения объема паров воды были рассчитаны при нормальном давлении и конечной температуре разложения гидроксида магния, которая в условиях эксперимента составляла 419 (ЭП 2СА) – $434^\circ C$ (ЭП 20R).

Известно, что обеспечить трудногорючие свойства ДНПКМ с минеральным антипиреном можно при достаточно большой массовой доле антипирена, составляющей 40–60 масс.% (~ 20 – 35 об.%) от общей массы ДНПКМ. В таком случае композиционный материал должен выделять не менее 100–150 мг воды на 1 грамм композиционного материала, данное значение эквивалентно ~ 250 мг выделяемой воды на грамм наполнителя-антипирена на основе гидроксида магния. Данному критерию соответствуют марки, диаметр частиц которых ≥ 5 мкм (ЭП 3,5).

Полученные данные по потерям массы и выделению структурной воды из частиц $Mg(OH)_2$ при постоянной массе навески (50 мг) в условиях разложения практически не зависят от диаметра частиц (менее $\sim 2\%$). Однако следует иметь в виду, что запас воды в одной частице наполнителя-антипирена тем больше, чем больше ее диаметр и, соответственно, масса.

Результаты исследования скорости потери массы и выделения воды в температурном интервале разложения (ΔT_2) гидроксида магния показали, что она зависит от размера частиц наполнителя-антипирена (рис. 4а).

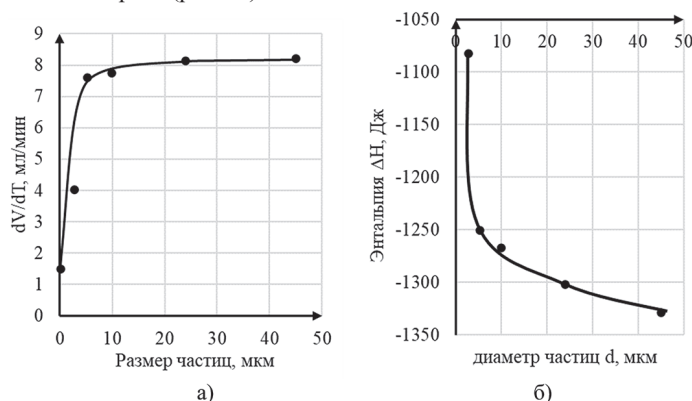


Рис. 4. Зависимость скорости выделения воды dV/dT (а) и энтальпии ΔH (б) при разложении от диаметра частиц d , мкм.

Для частиц с диаметром от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) скорость потери воды (dV/dT) при разложении гидроксида магния практически постоянна и составляет $\sim 8,0$ мл/мин.

При уменьшении размера частиц до 3 мкм (ЭП 2СА) скорость потерь воды снижается в ~ 2 раза, а для наночастиц – в 5 раз, несмотря на увеличение удельной поверхности и границы раздела фаз.

Разложение гидроксида магния и выделение воды при высоких температурах сопровождается различными тепловыми эффектами. По данным ДТА (рис. 1 и 2) были изучены тепловые эффекты реакции дегидратации гидроксида магния в температурной области 2 (ΔT_2).

Установлено, что реакция дегидратации гидроксида магния происходит с выделением воды, ее испарением и поглощением тепла, а энтальпия процесса (ΔH) возрастает с уменьшением диаметра частиц наполнителя-антипирена (рис. 4б).

Энтальпия разложения $Mg(OH)_2$ с диаметром частиц 10–45 мкм (ЭП 20R) составила от -1267 до -132 Дж, а с уменьшением диаметра до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) ΔH увеличилась до -1083 Дж. Причем у частиц с диаметром 3 мкм наблюдается эндотермический пик сложного строения, а процесс разложения гидроксида магния проходит в несколько стадий, связанных с перестройкой кристаллической структуры.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энтальпия реакции дегидратации гидроксида магния является функцией размера частиц наполнителя-антипирена.

№ п/п	Параметр	Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния разных марок						
		ЭП 2СА	ЭП 3,5	ЭП 5,5	ЭП 10R	ЭП 20R	[12]	[13]
1	Средний диаметр частиц d , мкм	2,8	5,2	10,0	24,0	45,6	0,15	0,18
2	Удельная поверхность наполнителей-антипиренов, $S_{уд}$, м ² /г.	3,5	2,6	2,1	1,6	1,2	73 (БЭТ)	–
3	Температура дегидратации, °С							
		начала T_H	378	381	383	384	240	261
	окончания T_D	419	432	435	433	434	410	500
4	Температурный интервал разложения ΔT_1 , °С	96	54	54	50	50	170	239
5	Время разложения гидроксида в интервале ΔT_1 , мин	9,6	5,4	5,4	5	5	23,9	17
8	Скорость выделения воды dV/dT в интервале ΔT_1 , мл/мин	4,04	5,59	7,74	8,13	8,22	1,5	–
6	Объем/Масса выделившихся паров воды в интервале ΔT_1 , (мл/г)/(мг/г)	77,2/244,7	81,5/ 253,5	83/257,1	80,6/250,3	81,4/252,5	–	–
9	Энтальпия ΔH процесса разложения, Дж	-1083	-1250	-1267	-1302	-1329	–	–
10	Температурный интервал разложения примесей ΔT_2 , °С	288	287	292	298	296	–	–
11	Температура формирования КО, T_{K1} , °С	738	737	742	445	743	1200	800
12	Коксовый остаток при T_{K2} , %	68	68	68	69	68	67	–

С точки зрения процесса разложения и выделения воды наполнителями-антипиренами при высоких температурах наиболее эффективными для получения ДНПКМ являются марки на основе гидроксида магния с диаметром частиц более ~ 10 мкм.

1. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски // М.: Химия, 1981. – С. 12–48.
2. Каблов В.Ф. Основные способы и механизмы повышения огне-теплозащитной стойкости материалов / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, А.Г. Лапина // Известия ВГТУ. – 2016. – №4. – С. 46–60.
3. Никитина А.В. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромагнезит+хантит для полимерных материалов / А.В. Никитина, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2018. – №7–8. – С. 37–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-37-42.
4. Сватиков А. Ю. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном / А.Ю. Сватиков, И.Д. Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т. 13. – №6. – С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
5. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков // М.: Наука, 1981. 280 с.
6. Егоров А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дис. канд. хим. наук: 02.00.06./ Егоров Анатолий Николаевич; науч. рук. А.К. Халиуллин; ИрХ СО РАН. – Иркутск, 2004. – 142 с.
7. Дегтярев В.В. О специализированных гидроксидных антипиренах // Полимерные материалы – 2008. – №2. – С. 34–39.
8. Hull R. Fire retardant action of mineral fillers / R. Hull, A. Witkowski, L. Hollingbery // Polymer Degradation and Stability – 2011. – Т. 96. – №8. – P. 1462–1469. DOI: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2011.05.006
9. Innes J. Plastic Flame: Technology and Current Development / J. Innes, A. Innes // Rapra Review Reports. – 2004. – Vol. 14. – №12, – P. 148. ISBN 1859574351.
10. Hornsby P. R., Watson C. L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide / P. R. Hornsby, C. L. Watson // Polymer Degradation and Stability. – 1990. – Т. 30. – №1. – P. 73–87.
11. Харламова К.И. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью/ К.И. Харламова, Л.Д. Селезнева, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2020. – №9–10. – С. 13–18. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18.
12. Mironyuk I.F. Magnesia formed on calcination of $Mg(OH)_2$ prepared from natural bischofite / I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Lebeda// Applied Surface Science. – 2006. – Т.252. – 12. – P. 4071–4082. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.06.020.
13. Лановецкий С.В. Влияние температурного режима и поверхностно-активных веществ на процесс формирования частиц MgO / С.В. Лановецкий, Д.И. Зыков, В.З. Пойлов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – №12. – С. 21–28.

Технология получения филамента для 3D печати из вторичного полиэтилентерефталата Technology for obtaining a filament for 3D printing from recycled polyethylene terephthalate

В.В. ВЛАСОВ¹, А.Н. ИСАЕВ¹, Т.А. ШАЛЫГИНА², С.Ю. ВОРОНИНА²

V.V. VLASOV¹, A.N. ISAEV¹, T.A. SHALYGINA², S.YU. VORONINA²

¹ ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия

² ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Красноярск, Россия

¹ Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

² Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

vlasovvv@ystu.ru

Исследована возможность получения филамента для 3D печати из пластиковых бутылок на основе полиэтилентерефталата. Предложена предварительная термообработка материала, позволяющая получить порошковый материал с минимальными энергозатратами на диспергирование. Определен температурный режим переработки материала на экструзионной линии на базе одношнекового экструдера с последующим охлаждением расплава перед намоткой на катушки. Сделаны сравнительные прочностные испытания тестовых образцов на основе полученного материала и коммерческого PETG.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат (ПЭТ), экструзия, термообработка, филамент, 3D печать

The possibility of obtaining a filament for 3D printing from plastic bottles based on polyethylene terephthalate is investigated. A preliminary heat treatment of the material is proposed, which allows obtaining a powder material with minimal energy consumption for dispersion. The temperature regime of material processing on an extrusion line based on a single-screw extruder with subsequent cooling of the melt before winding on coils is determined. Comparative strength tests of test samples based on the obtained material and commercial PETG were made.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET), extrusion, heat treatment, filament, 3D printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-48-50

Аддитивные технологии являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений прототипирования и изготовления мелкосерийных узлов и деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Благодаря своей простоте, доступности и возможности быстрого прототипирования, наибольшей популярностью пользуются 3D принтеры, работающие по FDM (FFF) технологии, заключающейся в послойной выкладке расплава полимера по сечениям изделия [1–3]. Однако у данной технологии есть и недостатки. Одним из главных является анизотропия прочностных свойств получаемых изделий в зависимости от направления и температуры печати [4, 5]. Второй, не менее важной проблемой является высокая стоимость материалов для 3D-печати по технологии FDM (FFF). Как правило, стоимость филамента превышает стоимость сырья в 4 и более раз. В связи с этим одной из важнейших задач является поиск дешевого сырья для изготовления филамента, обладающего высокой температуростойкостью, прочностью и пригодностью для печати методом FDM (FFF).

Одним из возможных вариантов решения указанных проблем является применение вторичных материалов для изготовления филамента, используемого в 3D печати. Наиболее распространенным, в том числе и в виде отхода, и имеющим высокие физико-механические показатели, является полиэтилентерефталат (ПЭТ) [6–9]. На основании вышеизложенного, целью настоящей работы является разработка технологии и подбор оптимальных параметров переработки вторичного ПЭТ в филамент для 3D печати.

Можно выделить две группы факторов, оказывающих влияние на физико-механические свойства филамента из полимерных материалов: рецептурные и технологические. В связи с тем, что исходный материал для исследований – пластиковые ПЭТ бутылки – использовались «как есть», влияние рецептурных факторов в данной работе не исследовалось. Из технологических факторов основными являются технология получения филамента и режимы печати на 3D принтере.

Рассматриваемая в работе технология получения филамента представляет из себя классическую схему процесса переработки вторичного пластика, однако имеет свои особенности (рис. 1).

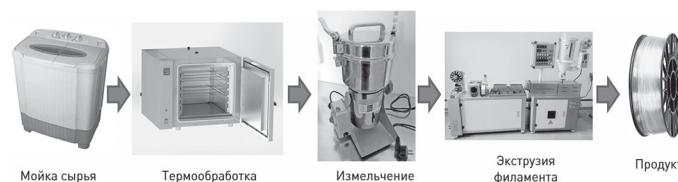


Рис. 1. Технологическая схема процесса получения филамента из вторичного ПЭТ.

Использованная ПЭТ тара (бутылки) очищалась от бумажных и пластиковых этикеток, крышек и стопорных колец, а затем направлялась в термошкаф. Как показали дополнительно проведенные исследования, оптимальным режимом термообработки прозрачной или слабо окрашенной ПЭТ тары является выдержка при температуре 230°C в течение 20 минут. После извлечения и охлаждения при комнатной температуре материал кристаллизуется и становится хрупким, что дает возможность его малоэнергозатратного измельчения на любом, обеспечивающем деформацию, технологическом оборудовании. В данном случае диспергирование проходило в две стадии: сначала бутылки разрушались до мелких фрагментов методом прессования в емкости, после чего доводилась до состояния порошка в лабораторном высокоскоростном измельчителе ударного типа со скоростью вращения ротора 36000 об/мин. Как показали эксперименты, достаточно 15–20 секунд работы измельчителя для достижения фракции 0,1–0,5 мм с изначальной 30 мм и более (рис. 2).

Полученный ПЭТ порошок является весьма перспективным продуктом для дальнейших разработок и модификаций, однако обладает высокой гигроскопичностью. Поэтому полученный материал рекомендуется упаковывать в герметичные емкости с силикагелем

или направлять на технологический процесс. В данной работе полученный порошок сразу перерабатывался на экструзионной линии.



Рис. 2. Характер измельчения материала.

Выбор оптимальных температурных режимов работы экструзионной линии Welber XJ25 осуществлялся на основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов термообработанного ПЭТ, полученных с использованием калориметра DSC25 производства TAInstruments (США) (рис. 3). Нагрев образцов осуществлялся со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне от 20 до 300°C , охлаждение – $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне от 300 до -10°C .

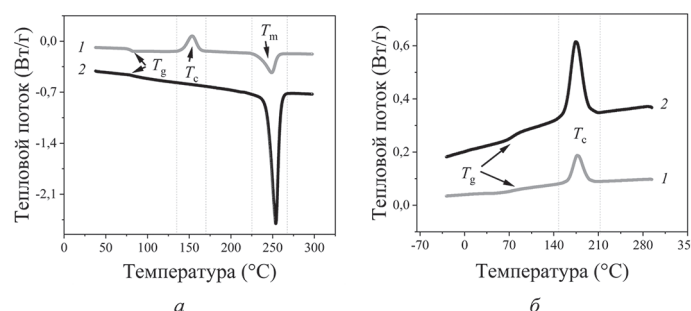


Рис. 3. Кривые ДСК при нагреве (а) и охлаждении (б) исходного (1) и термообработанного (2) ПЭТ.

По результатам, представленным на рис. 3, образец исходного ПЭТ характеризуется как аморфной, так и кристаллической фазами, с температурой стеклования $T_g = 79^{\circ}\text{C}$, температурой кристаллизации $T_c = 154^{\circ}\text{C}$ и температурой плавления $T_m = 249^{\circ}\text{C}$. На кривой ДСК образца ПЭТ, прошедшего термообработку, отсутствует пик кристаллизации, но сохраняется переход в высокоэластическое состояние аморфной фазы при $T_g = 82^{\circ}\text{C}$ и плавление кристаллической фазы при $T_m = 254^{\circ}\text{C}$, образовавшейся при термообработке и плавном охлаждении образца. По результатам ДСК анализа была выбрана температура зоны пластикации экструдера $T_3 = 270^{\circ}\text{C}$, учитывая температуру плавления (T_m) и температуру окончания фазового перехода.

На основании полученных данных и дальнейшей оптимизации температур по зонам экструдера для получения стабильного и проплавленного экструдата были подобраны следующие температуры переработки порошка на основе вторичного ПЭТ (таблица 1).

Таблица 1. Температурный режим экструдера по зонам нагрева.

Зона 1	Зона 2	Зона 3	Фильера	Ванна охлаждения 1	Ванна охлаждения 2
255°C	270°C	255°C	230°C	20°C	30°C

Особое внимание уделялось процессу охлаждения полученного филамента. В данном исследовании критериями качества являлись стабильность геометрии, диаметра ($1,75 \pm 0,07$ мм) и отсутствие хрупкости. Как показала практика, наилучшие результаты дает охлаждение потока расплава из фильеры экструдера в ванне со стоячей водой температурой не выше 27°C (оптимально $20...23^{\circ}\text{C}$). В случае превышения температуры охлаждающей воды материал становится ломким при наматывании на катушку. Кроме того, подача охлаждающей воды в ванну вызывает зигзагообразные деформации остывающего филамента, что делает невозможным его дальнейшее использование. Проблема решилась установкой в первую ванну металлического змеевика охлаждения от chillera, что обеспечило точный контроль температуры и абсолютно ровный по геометрическим параметрам филамент. В свою очередь, температура воды во второй ванне охлаждения поддерживалась на уровне 30°C .

После ванн охлаждения перед лазерным датчиком калибра объязателен обдув филамента для исключения погрешностей измерения вследствие наличия остаточной жидкости на поверхности. После намотки филамента на катушки рекомендуется его дополнительная просушка в термошкафу или бункерной сушилке для полимеров. В данной работе материал просушивался в бункерной сушилке при температуре 60°C в течение трёх часов.

Для исследования пригодности для печати полученного материала на 3D принтере Artillery Genius печатались стандартные образцы тип 1 ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Настройки печати:

- диаметр сопла – 0,4 мм;
- толщина слоя – 0,2 мм;
- толщина стенки – 0 мм;
- толщина верхних/нижних слоев – 0 мм;
- плотность заполнения – 100%;
- тип заполнения – линии;
- направление линий заполнения – 0° ;
- температура печати – 260°C ;
- температура стола – 70°C ;
- ретракт – да;
- поднятие оси Z при ретракте – да.

Первая партия филамента показала неудовлетворительный результат, вызванный частым засорением сопла остатками содержимого исходного сырья – минеральными солями, оставшимися на дне и стенках бутылок. Проблема засора практически полностью решилась предварительной мойкой ПЭТ тары перед переработкой.

Как показали результаты ДСК анализа (рис. 3) и практика, получение качественных тестовых образцов для физико-механических испытаний возможно только при температуре печати не ниже $255...260^{\circ}\text{C}$. На основании теоретических и экспериментальных данных была выбрана температура печати в 260°C , что является пределом для большинства моделей бытовых 3D принтеров. Температурная оптимизация режима печати не проводилась.

Тестовые образцы печатались при скорости печати 30, 50, 70 и 100 мм/с в продольном направлении печати слоев. Интересным оказалось наличие закристаллизованных (непрозрачных) участков в областях крепления лопатки в зажимы (рис. 5а и 5б) на скоростях печати 30 и, в меньшей степени, 50 мм/с. Эти зоны находятся на достаточном расстоянии от рабочего участка и не оказали влияния на характер разрушения образца (все разрушились в области рабочего участка). Как показали данные с тепловизора FLIR (рис. 5в), это является причиной недостаточного теплоотвода в локальных областях – для получения аморфной (прозрачной) структуры ПЭТ ему требуется достаточно резкое охлаждение [10].

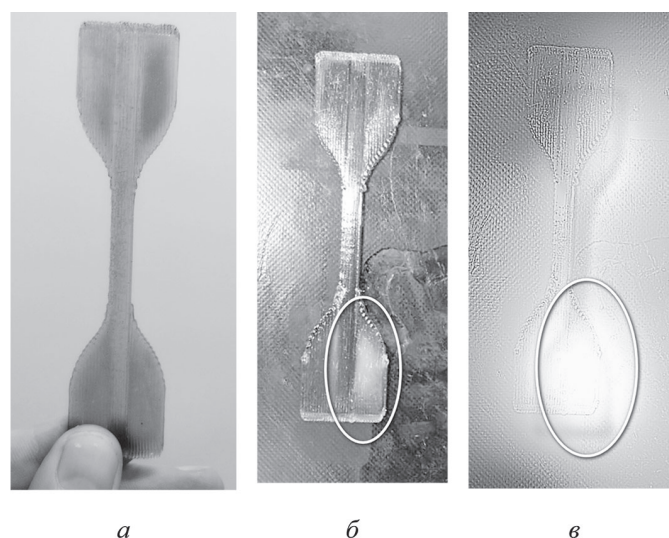


Рис. 4. Фото тестового образца из филамента на основе ПЭТ, напечатанного при скорости 30 мм/с (а), на печатном столе (б), снимок с тепловизора (в).

Испытания на прочность при одноосном растяжении проводились на разрывной машине ИТС 8220-1,0 при скорости движения захвата 10 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) по аналогии с работой [11]. Результаты прочностных испытаний представлены на рис. 5.

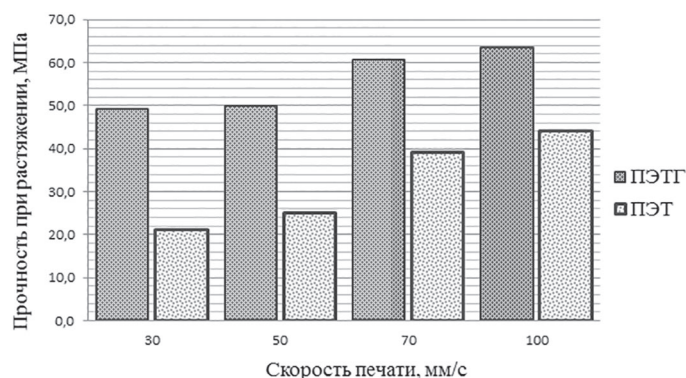


Рис. 5. Сравнение результатов прочностных испытаний образцов на основе вторичного ПЭТ и коммерческого ПЭТГ (PETG).

Прочность образцов, полученных из филамента на основе вторичного ПЭТ, ожидаемо оказалась ниже прочности коммерческого пластика ПЭТГ (PETG), особенно при низких скоростях печати. Однако нужно учитывать, что по результатам исследований [11] максимальная прочность образцов, напечатанных из пластика ПЭТГ (PETG), достигается при температуре 220°C, что существенно ниже температуры печати образцов на основе вторичного ПЭТ (260°C).

Выводы

В результате проведенного исследования была предложена технология изготовления филамента для 3D печати из вторичного ПЭТ пластика, показавшая свою эффективность. Полученный материал уступает по прочностным свойствам коммерческому пластику ПЭТГ (PETG), однако имеет явное преимущество по себестоимости и доступности исходного сырья. Основная проблема материала – высокая склонность к кристаллизации при определенных температурных режимах, что делает изделие из этого материала хрупким. Кроме этого, для предотвращения забивки сопел 3D принтеров обязательным является наличие фильтра расплава на экструдере. На данный момент ведется подбор модификаторов для вторичного ПЭТ с целью улучшения потребительских свойств и доработка технологии получения продукта, способного вызвать интерес у специалистов, занимающихся 3D печатью инженерными пластиками, желающих получить сравнительно недорогой и технологичный материал.

Благодарности

Работа выполнена в ходе реализации проекта «Разработка составов и технологий изготовления инновационных термопластичных материалов с целевыми свойствами» за счет гранта из областного бюджета организациям Ярославской области на осуществление инновационных проектов (соглашение о предоставлении гранта 16/04 - 2019).

ДСК анализ и интерпретации результатов были выполнены сотрудниками научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры», поддерживаемой проектом «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015)

Литература

1. Каблов В.Ф., Синьков А.В. Аддитивные технологии в производстве полимерных изделий: учеб. пособие / ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018. – 107 с.
2. Лопатина Ю.А. Применение 3D-печати методом FDM при ремонте машин и оборудования // Технический сервис машин. 2019. №3. С. 40–45.
3. Жуков А.В., Никифоров А.А., Яковишин А.С. Пластмассы для аддитивных технологий (обзор) // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2021. №4 (91). С. 57–70.
4. Власов В.В., Трутнев П.А. Исследование анизотропии свойств тестовых образцов на основе PETG, полученных методом 3D печати // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. 2021. С. 46–46.
5. Шмелёв А.В., Ивченко В.И., Талалуев А.В. Экспериментальное и расчетное определение механических характеристик образцов АБС-пластика при растяжении, изготовленных методом 3D-печати // Инженерный журнал: наука и инновации. 2021. №4 (112). С. 2.
6. Беданов А.Ю. и др. Основные направления переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2007. №4. С. 48–52.
7. Веселова Е.В., Андреева Т.И. Вторичный полиэтилентерефталат и материалы на его основе // Пластические массы. 2013. №11. С. 31–36.
8. Журавлев А.Б., Адилов Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Пути утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2005. №3. С. 47–53.
9. Петов Н.А. Применение вторичного полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2010. №4–5. С. 74–78.
10. Табаев Б.В., Хлесткин Р.Н., Масленников Е.И. Особенности кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата в твердой фазе в условиях механических деформаций // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. №4. С. 29–31.
11. Vlasov V.V., Trutnev P.A. Strength Characteristics of 3D-Printed PETG-Based Products Optimization // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. Т. 899. С. 512–517.

Анализ климатической стойкости СВЧ-модифицированных эпоксидных полимеров

Analysis of the climatic resistance of microwave modified epoxy polymers

Е.Ю. ВАСИНКИНА, С.Г. КАЛГАНОВА, Ю.А. КАДЫКОВА

E.YU. VASINKINA, S.G. KALGANOVA, YU.A. KADYKOVA

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

vasinkina1987@mail.ru

Проведена СВЧ обработка эпоксидбазальтопластиков при мощности 400 Вт и продолжительности 24 сек. Для разработанных модифицированных композитов проведен анализ их климатической стойкости по ГОСТ 9.708-83 в течение 1, 3, 6, 9, 12 мес. По изменению физико-механических показателей определена стойкость к указанному воздействию. В результате климатического воздействия на СВЧ-модифицированные эпоксидбазальтопластики коэффициент сохранения свойств составляет более 90%.

Ключевые слова: эпоксидбазальтопластики, СВЧ модификация, климатическая стойкость, коэффициент сохранения свойств, физико-механические показатели

Microwave treatment of epoxybasalt plastics was carried out at a power of 400 W and a duration of 24 sec. For the developed modified composites, an analysis of their climatic resistance according to GOST 9.708-83 was carried out for 1,3,6,9,12 months. According to the change in physical and mechanical parameters, resistance to the specified impact has been determined. As a result of climatic impact on microwave-modified epoxy-basalt plastics, the property retention index is more than 90%.

Keywords: epoxybasaltoplastics, microwave modification, climatic resistance, coefficient of preservation of properties, physical and mechanical parameters

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-51-52

Для повышения физико-химических и механических характеристик эпоксидбазальтопластиков проводят их модификацию, в том числе и различными электрофизическими методами. В данной работе проводилась СВЧ обработка пластифицированного трихлорэтилфосфатом (ТХЭФ) [1] базальтонаполненного эпоксидного олигомера с последующим отверждением с помощью отвердителя холодного отверждения – полиэтиленполиамины (ПЭПА) [2]. Состав эпоксидбазальтопластика – 70 масс.ч. ЭД-20 + 30 масс.ч. ТХЭФ + 50 масс.ч. базальт + 15 масс.ч. ПЭПА [3].

Доказано, что оптимальными режимами СВЧ модификации олигомерной системы являются: СВЧ мощность – 400 Вт и продолжительность обработки – 24 сек. Так, ударная вязкость возрастает в 2,5 раза, твердость по Бринеллю – на 78%, разрушающее напряжение при изгибе увеличивается более чем в два раза (табл. 1).

Таблица 1. Влияние воздействия СВЧ электромагнитного поля на физико-механические свойства эпоксидбазальтопластика состава, масс.ч.: 70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 50 базальт + 15 ПЭПА.

Параметры СВЧ воздействия	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
Без обработки	13	80	250
СВЧ мощность – 400 Вт и продолжительность обработки – 24 сек	33	168	314

Для разработанных СВЧ модифицированных эпоксидбазальтопластиков целесообразно было провести анализ их климатической стойкости. Сущность метода (ГОСТ 9.708-83) заключается в том, что образцы подвергали воздействию естественных климатических факторов в течение заданной продолжительности испытаний (1, 3, 6, 9, 12 мес.) и определяли стойкость к указанному воздействию по изменению одного или нескольких показателей свойств.

Коэффициент сохранения свойств (K_t) в процентах вычисляли по формуле:

$$K_t = \frac{P_t}{P_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где P_t – значение показателя после испытаний к моменту времени t ; P_0 – значение показателя до испытаний.

Результаты натурной экспозиции показывают изменение прочностных характеристик под влиянием факторов климата в натуральных условиях. Сохраняемость прочностных характеристик (рис. 1) при экспонировании немодифицированных эпоксидбазальтопластиков в течение 12 мес. свидетельствует о снижении физико-механических показателей: коэффициент сохранения свойств для ударной вязкости составляет ~69%, для разрушающего напряжения при изгибе – 87,5%, для твердости по Бринеллю практически 90%. При этом СВЧ модифицированный эпоксидбазальтопластик снижает все физико-механические показатели под климатическими воздействиями менее чем на 10%, что свидетельствует о более плотной, менее дефектной структуре разработанного полимерного материала.

Таблица 2. Коэффициент сохранения свойств эпоксидбазальтопластика при воздействии естественных климатических факторов.

Продолжительность испытаний на старение при воздействии естественных климатических факторов, мес.	K_t для ударной вязкости, %	K_t для разрушающего напряжения при изгибе, %	K_t для твердости по Бринеллю, %
Базальтонаполненный эпоксидный олигомер без СВЧ обработки			
1	100	97,5	98,0
3	92,3	95,0	96,0
6	84,6	93,7	94,0
9	76,9	91,2	92,0
12	69,2	87,5	90,8
Базальтонаполненный эпоксидный олигомер, обработанный в СВЧ электромагнитном поле			
1	100	99,4	99,0
3	96,9	98,2	98,4
6	93,9	97,6	97,4
9	90,9	97,0	96,5
12	90,9	97,0	96,5

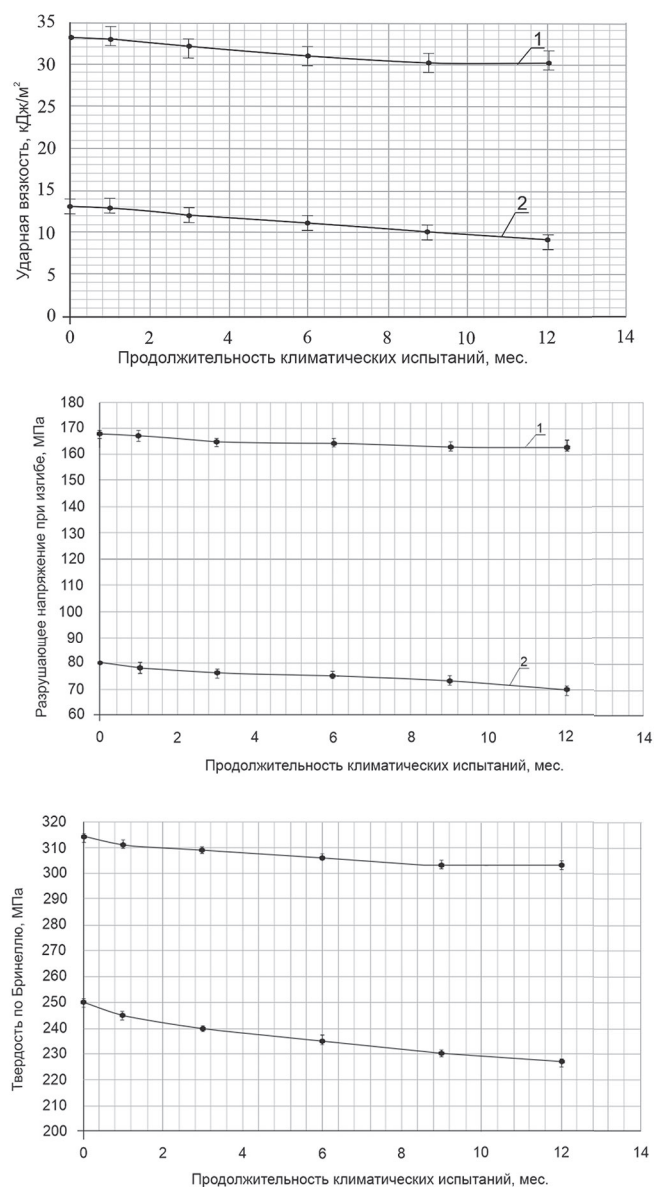


Рис. 1. Влияние климатических воздействий на физико-механические свойства эпоксизаальтопластика состава, масс.ч.: 70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 50 базальт + 15 ПЭПА.

Наиболее чувствительной характеристикой является ударная вязкость (табл. 2). В течение 1 года натурной экспозиции величина данной характеристики для немодифицированных эпоксизаальтопластиков снижается на 31%, а для СВЧ модифицированного эпоксизаальтопластика – практически на 10%, что объясняется изменениями в полимерной матрице, происходящими под влиянием влаги и повышенной температуры за счет нагревания при действии солнечного излучения [4].

Таким образом, воздействие СВЧ электромагнитного поля на пластифицированный базальтонаполненный эпоксидный олигомер является эффективным методом модификации, т.к. повышаются все физико-химические характеристики, а в результате климатического воздействия на СВЧ-модифицированные эпоксизаальтопластики коэффициент сохранения свойств составляет более 90%.

Литература

1. Нуртазина А.С., Кадыкова Ю.А., Бекешев А.З. Мостовой А.С. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров. Перспективные материалы. 2019. №2. С. 36–43.
2. Кадыкова Ю.А., Мостовой А.С., Чапов И.Д. Исследование эффективности модификации охранионополненных эпоксидных полимеров в СВЧ электромагнитном поле. Вопросы электротехнологии. 2020. №4 (29). С. 86–90.
3. Кадыкова Ю.А., Улегин С.В. Направленное регулирование свойств эпоксизаальтопластиков // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. №7 (164). С. 130–131.
4. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. [Электронный ресурс] / Е.В. Николаев, С.Л. Барботько, Н.П. Андреева, М.Р. Павлов, Д.В. Гращенков // Электронный научный журнал «ТРУДЫ ВИАМ». – 2016. – №6 Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=975 (дата обращения 27.04.2022). dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.