

2023

3-4

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Юбилей		Анализ и методы расчетов	
◇ К 90-летию со дня рождения академика Национальной академии наук Республики Казахстан Еренгаипа Маликовича Шайхутдинова (10.05.1933 – 08.08.2021)	3	◇ Конформационный подход к механизмам кристаллизации кремнийорганических жидкостей марки ПМС в неоднородном температурном поле. <i>Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, С.В. Внукова</i>	36
Структура и свойства		Применение	
◇ Реологические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и органического наполнителя. <i>Ч.Н. Нгуен, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин</i>	5	◇ Применение инновационных полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфида в конструкции устройств электропитания. <i>П.А. Щеглов, Д.А. Самсонов, А.Б. Павленков, Ю.М. Сидоров, А.В. Саморядов</i>	39
◇ Физико-механические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и порошка рисовой соломы. <i>Ч.Н. Нгуен, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин</i>	9	◇ Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации. <i>Д.И. Терашкевич, Е.С. Бокова, Г.М. Коваленко</i>	44
◇ Полимер-полимерные смеси ПЭВП. <i>М.Д. Рагушина, В.В. Битт, Т.Л. Горбунова, Е.В. Калугина</i>	12	Переработка	
◇ Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов. <i>А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Шишин, С.Д. Зайцев</i>	16	◇ Исследование эффекта электроимпульсной обработки полимерного связующего во время процесса формования изделия. <i>О.Ю. Еренков</i>	49
Синтез и технология		Информация	
◇ Синтез и свойства маслonaполненного поликапроамида. <i>А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова</i>	20	◇ IV Международная научно-техническая конференция СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ: МАТЕРИАЛЫ, СЫРЬЁ, ТЕХНОЛОГИИ. 26-28 сентября 2023 года. НИИ химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина, Дзержинск Нижегородской области	52
◇ Присадка на основе высших алкилакрилатов и N-(дибутиламинометил)метакриламида для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций. <i>И.Р. Арифиллин, Д.М. Каморин, О.А. Казанцев, М.В. Савинова, А.А. Мойкин</i>	25		
◇ Циклопропанирование поливинилового спирта. <i>К.Г. Гулиев, В.Э. Вахабова</i>	28		
Сырье и вспомогательные материалы			
◇ Влияние пластификатора на физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности и кварца. <i>З.А. Гемберли, Г.Р. Азизбейли, Н.Б. Арзуманова, С.Р. Абдалова</i>	30		

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

Согласно новым требованиям ВАК аспирантам по биологическим, географическим, физико-математическим и химическим отраслям науки нужно опубликовать не менее двух статей, одну из которых — в изданиях категории K1 или K2 либо в RSCI.

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

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

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Гориловский

д.т.н., проф. Т.Р. 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 10.05.2023 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 306

**К 90-летию со дня рождения
академика Национальной академии наук
Республики Казахстан
Еренгаипа Маликовича Шайхутдинова
(10.05.1933 – 08.08.2021)**



Еренгаип Маликович Шайхутдинов – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук РК, заслуженный деятель науки и техники Казахской ССР, выдающийся ученый и педагог в области науки о полимерах, признанный мировым сообществом, организатор в системе высшего образования и крупный общественный деятель.

Е.М. Шайхутдинов родился 10 мая 1933 г. в селе Октябрьское Пресновского района Северо-Казахстанской области в семье рабочего. В 1951 году после окончания средней школы с золотой медалью он поступил в Московский институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), где его учителями были выдающиеся химики – Г.Г. Уразов (неорганическая химия), И.П. Алимарин (аналитическая химия), И.Н. Назаров (органическая химия), Я.К. Сыркин (физическая химия) и другие.

В 1956 году выпускник МИТХТ Е.М. Шайхутдинов был направлен в Казахстан на Карагандинский завод синтетического каучука, где работал начальником смены. В 1958 году он поступает в аспирантуру МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Под руководством члена-корреспондента АН СССР Андрея Николаевича Башкирова в аспирантуре он занимался исследованием реакции жидкофазного окисления углеводов разветвленного строения и разработал оригинальный метод синтеза некоторых третичных спиртов. В 1963 году Е.М. Шайхутдинов успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему «Окисление монометилзамещенных парафиновых углеводов в присутствии борной кислоты».

На протяжении всей жизни Еренгаип Маликович поддерживал творческие и научные связи с альма-матер – МИТХТ им. М. В. Ломоносова.

В 2003 году Еренгаипу Маликовичу Шайхутдинову было присвоено звание «Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова».

После защиты диссертации Е.М. Шайхутдинов возвращается в Казахстан, где в Казахском государственном университете им. С.М. Кирова (КазГУ) создается кафедра химии высокомолекулярных соединений, которая в то время являлась третьей кафедрой в ВУЗах страны после Московского и Ленинградского

университетов. Ему принадлежит важнейшая роль в деле становления и развития новой кафедры, организации учебного процесса и научных исследований.

Еренгаип Маликович совместно с академиками НАН РК Б.А. Жубановым и С.Р. Рафиковым активно участвует в формировании методических принципов преподавания основ молодой полимерной науки, создании материальной базы и творческого коллектива сотрудников, вначале в КазНУ им. аль-Фараби, затем в КазНТУ им. К.И. Сатпаева. Более пятидесяти лет своего интенсивного, плодотворного труда Е.М. Шайхутдинов посвятил этой работе, пройдя путь от старшего преподавателя, доцента, заведующего кафедрой, проректора до ректора.

Е.М. Шайхутдинов по праву называют одним из основоположников химии высокомолекулярных соединений в Казахстане. Он внес выдающийся вклад в дело подготовки специалистов по химии и химической технологии полимеров. В КазНУ им. аль-Фараби им создана известная научная школа, получившая широкое международное признание своими фундаментальными и прикладными исследованиями в области химии высокомолекулярных соединений.

Под руководством Е.М. Шайхутдинова успешно защищены 10 докторских и более 40 кандидатских диссертаций. Результаты многолетней творческой деятельности учёного отражают более 700 научных трудов, в том числе 8 монографий и 6 учебников, более 600 статей, 118 авторских свидетельств СССР, патенты и предпатенты РК.

Е.М. Шайхутдиновым совместно с академиками С.Р. Рафиковым и Б.А. Жубановым были развиты фундаментальные исследования по радикальной (со)полимеризации простых виниловых эфиров, которые производили в Казахстане в промышленном масштабе на НПО «Карбид» (г. Темиртау). Систематические исследования были проведены в области фундаментальных основ радикальной (со)полимеризации простых виниловых эфиров, был осуществлён синтез широкого круга полимеров с высокими адгезионными, пластифицирующими, пленкообразующими свойствами, что позволило рекомендовать их для получения высококачественных покрытий, лаков и эмалей.



**Е.М. Шайхутдинов среди друзей
в МИТХТ имени М.В. Ломоносова**

По оценке академика В.А. Кабанова, особый научный интерес представляют пионерские исследования Е.М. Шайхутдинова с учениками в области эффективных методов управления полимеризационными процессами в присутствии различных функциональных модификаторов, способных формировать комплексы с растущим радикалом или мономером. Так, впервые для этих целей были использованы добавки металлоорганических соединений и конденсированных ароматических углеводородов.

Значительным вкладом в развитие фундаментальных представлений о теории полимеризационных процессов является решенная научной школой Е.М. Шайхутдинова задача по участию в реакции образования макромолекул труднополимеризующихся мономеров – виниловых эфиров гликолей и аминспиртов. Впервые был использован метод радиационной полимеризации, что позволило осуществить синтез широкого круга новых рН-, термо- и электрочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры с регулируемыми физико-химическими свойствами, перспективных для применения в медицине при создании систем с контролируемым высвобождением лекарственных средств, в биотехнологии для разделения биологических молекул, гидрометаллургии и т.д.

Особое значение имеют работы Е.М. Шайхутдинова с сотрудниками в области макромолекулярного дизайна термочувствительных полимеров, для водных растворов которых характерны нижние критические температуры растворения (НКТР). В отличие от известных методов получения (гомополимеризация мономеров, сочетающихся в структуре гидрофильные и гидрофобные фрагменты), впервые был предложен новый научно-обоснованный подход, когда бинарная и многокомпонентная сополимеризация мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры создает большие возможности для регулирования структуры макроцепей и температуры фазовых переходов. Такой подход оказался весьма плодотворным и успешно был реализован при создании широкого спектра новых термочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры.

Научной школой Е.М. Шайхутдинова внесен существенный вклад в развитие физико-химии интерполимерных комплексов (ИПК), образующихся в водных растворах посредством водородных связей. Предложено использовать значения критических рН комплексообразования ($pH_{крит}$) в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер – поликарбоновая кислота к образованию ИПК, что позволило выявить ряд фундаментальных закономерностей по влиянию различных факторов на их устойчивость. Впервые обнаружено наличие двух критических значений рН комплексообразования ($pH_{крит1}$ и $pH_{крит2}$) в системе неионный полимер – поликарбоновая кислота. На этой основе удалось установить существование гидрофобного ИПК (ниже $pH_{крит1}$), и гидрофильного ассоциата (между $pH_{крит1}$ и $pH_{крит2}$), объем которого превышает суммарный объем, занимаемый взаимодействующими макромолекулами.

Высокая эрудиция Е.М. Шайхутдинова в области физико-химических процессов и полимеризации, в частности, позволила ему решить ряд проблем, связанных с физико-химической биологией и биотехнологией. Особенно ценной оказалась разработанная с его участием концепция так называемого «полимерного канцерогенеза» – феномена, заключающегося в образовании злокачественных неоплазм вокруг имплантированных в живую ткань полимерных материалов и других инородных тел.

Наряду с успешным развитием теоретических основ регулирования процессов радикальной полимеризации Е.М. Шайхутдинов активно способствовал практической реализации научных исследований. Под его руководством были разработаны промышленные высокоэффективные методы синтеза новых типов пластификаторов, флокулянтов, стабилизаторов буровых растворов, поверхностно-активных веществ, ингибиторов сероводородной коррозии и других технически важных полимерных продуктов.

В 1978 году Е.М. Шайхутдинов становится проректором, а в 1992 – ректором крупнейшего технического Вуза страны – Казахского политехнического института имени В.И. Ленина (КазПТИ).

В 1994 году Постановлением кабинета министров РК Казахский политехнический институт имени В.И. Ленина был преобразован в

Казахский национальный технический университет. Плодотворная деятельность ректора Е.М. Шайхутдинова по развитию Университета была направлена на дальнейшее совершенствование образовательного процесса и подготовку инженерных кадров. За особые заслуги в подготовке инженерно-технических кадров страны Постановлением Правительства Республики Казахстан от 22 сентября 1999 года Казахскому национальному техническому университету было присвоено имя выдающегося ученого академика Куаныша Имантаевича Сатпаева.

Многое было сделано Е.М. Шайхутдиновым для расширения международного сотрудничества и вхождения Университета в мировое образовательное пространство. С 1978 по 2000 годы свыше 600 иностранных граждан из 27 стран получили дипломы Казахского национального технического университета. При его непосредственном участии КазНТУ установил взаимовыгодные связи со многими учебными заведениями Англии, Италии, Канады, Финляндии, Японии, Германии и Америки. В эти же годы КазНТУ одним из первых среди вузов стран СНГ вступил в Сообщество технических вузов России.

При непосредственном участии Е.М. Шайхутдинова КазНТУ стал базовым вузом для крупнейших зарубежных фирм, работающих в Казахстане – Siemens, Schlumberger, Chevron, Sandvik Tamrock и др., которые предоставили для комплексных лабораторий университета свои новейшие разработки по технологии, а также оборудование, научно-техническую литературу и программные продукты.

Е.М. Шайхутдинов всегда уделял большое внимание практическим разработкам, имеющим важное народно-хозяйственное значение. Под его руководством были проведены опытно-промышленные испытания новых клеевых связующих для грануляции молибдата кальция на АО «Казахмыс». На основе отходов кожевенного производства разработана технология получения и организовано производство коллагенового заменителя желатина, успешно использованного в технологических процессах электрофинирирования меди, свинца и цинка.

Совместно со специалистами горного дела (профессорами Ерофеевым И.Е. и Бейсебаевым А.М.) были разработаны новые рецептуры бестротиловых взрывчатых веществ повышенной мощности, приготавливаемых на местах потребления из невзрывчатых компонентов.

Плодотворную педагогическую и научную деятельность Еренгаип Маликович всегда сочетал с активной научно-организаторской работой и общественно-политической деятельностью. Он являлся членом Президиума НАН РК и Президиума ВАК РК, членом бюро отделения химико-технологических наук НАН РК, секции химико-технологического отделения по присуждению Государственных премий, Республиканского совета по проблеме «Химия полимеров» НАН РК, членом Координационного совета международного союза «Содружество общественных организаций». Он избирался депутатом Алматинского городского Маслихата, являлся членом Дисциплинарной комиссии, Совета по этике города Алматы, свыше 20 лет – председателем Алматинского городского совета ветеранов, защищая социально-правовые интересы ветеранов войны и труда.

За большие заслуги и выдающийся вклад в науку, а также за решение актуальных проблем в мировом образовательном пространстве имя академика Е.М. Шайхутдинова занесено в книгу Международного библиографического центра (Кембридж, Великобритания) и в Библиографическое многотомное издание «Кто есть кто в современном мире», раздел «200 выдающихся деятелей современности» (М.: 1998, Международный объединенный биографический Центр).

Выдающийся организаторский талант ученого, педагога, общественного деятеля; профессионализм, самоотверженный труд и личный вклад в развитие общества получили высокую оценку государства, и Еренгаип Маликович Шайхутдинов был отмечен многими государственными наградами: в 1991 году ему присвоено почётное звание «Заслуженный деятель науки КазССР», награжден орденом «Кұрмет» (1999 г.), орденом «Парасат» (2004 г.), орденом «Барыс» III степени (2011 г.), орденом Российской академии наук (2008 г.), а также многочисленными медалями и нагрудными знаками.

Реологические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и органического наполнителя

Rheological properties of polymer materials with different types of structures based on EVA and organic filler

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

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

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

“MIREA – Russian Technological University” (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia
nanocntpolimer@gmail.com

Проведены исследования по влиянию структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сэвилена (СЭВА) марки 11306–075 и порошка из рисовой соломы (ПРС) с диаметром частиц 250 мкм на комплекс реологических свойств.

Впервые определена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток с реологическими свойствами дисперсных систем на основе СЭВА + ПРС. Установлено, что при переработке ДНПКМ с типом структуры РС, ННС и СНС-1 традиционными методами (экструзия, литье под давлением и т.д.) практически не возникает технологических сложностей. Системы с типом структуры СНС-2 и ВНС обладают повышенной по сравнению с сэвиленом вязкостью (~ в 7–15 раз), и в связи с этим их переработка традиционными методами практически невозможна.

Предложенный подход позволяет проектировать составы ДНПКМ с регулируемыми параметрами структуры и комплексом свойств, а также выбирать методы и технологические параметры переработки их в изделия с заданными формой, конфигурацией и размерами.

Ключевые слова: дисперсные системы, реологические свойства, сополимер этилена с винилацетатом, порошок рисовой соломы, структура

A study on the effect of the structure of disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and rice straw powder (RSP) with a particle diameter of 250 μm on the complex of rheological properties has been carried out.

For the first time, a quantitative relationship of generalized parameters, type of structure and lattices with the rheological properties of dispersed systems based on EVA + RSP has been determined. It has been established that during the processing of DFPCM with the DS, LFS, and MFS-1 structure types by traditional methods (extrusion, injection molding, etc.), there are practically no technological difficulties. Systems with the type of structure MFS-2 and HFS have an increased viscosity (~7–15 times) in comparison with unfilled EVA; therefore, they cannot be processed.

The results of the experiments and the approach developed in this work makes it possible to design DFPCM compositions with adjustable structural parameters and a set of properties, as well as to choose methods and technological parameters for processing them into products with a given shape, configuration, and dimensions.

Keywords: disperse systems, rheological properties, ethylene-vinyl acetate copolymer, rice straw powder, structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-5-8

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) широко применяются в различных отраслях народного хозяйства [1–4]. С целью обеспечения экологической безопасности и охраны природы отходы сельского хозяйства в виде дробленой рисовой соломы широко используются в качестве дисперсных наполнителей при создании полимерных композиционных материалов [5–9].

В работе [10] рассмотрены теоретические основы и разработана технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе поливинилацетата (ПВА) и деформирующегося под высоким давлением (до ~500 МПа) наполнителя – порошка рисовой соломы (ПРС). Показано, что частицы ПРС под высоким давлением (более ~120 МПа) деформируются, и в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) можно достичь максимального содержания дисперсного наполнителя (параметр φ_m) – до ~90 об.% и практически решить проблему утилизации отходов сельского хозяйства в виде рисовой соломы.

Однако такие высоконаполненные полимерные материалы характеризуются высокой вязкостью, практически не текут и могут

перерабатываться только методами прессования, или штрэнг-прессования, или пресс-литья, что существенно ограничивает номенклатуру изделий и область их применения.

Как было показано в работе [10], согласно кривой уплотнения ПРС под давлением, на практике можно получать наполненные системы с различными типами дисперсной структуры: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС, до предела текучести – СНС-1 и с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) системы. В этом случае ДНПКМ получают и перерабатывают традиционными методами (литья, экструзии и т.д.), причем параметр φ_m не является функцией давления, а частицы ПРС не деформируются.

В зависимости от максимальной упаковки частиц (параметр φ_m) содержание наполнителя в ДНПКМ с разными типами структур будет изменяться, что позволяет варьировать вязкость наполненных систем в достаточно большом диапазоне [11] и расширяет возможности их переработки в изделия различной формы и назначения.

Целью данной работы является изучение реологических свойств ДНПКМ с разными типами структур на основе сополимера этилена

с винилацетатом и ПРС при различных температурах, напряжениях и скоростях сдвига.

В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер этилена с винилацетатом марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) с массовой долей винилацетата $\omega_{\text{ВА}} = 10\text{--}14$, плотностью $\rho_{\text{СЭВА}} = 0,93 \text{ г/см}^3$, температурой плавления $T_{\text{пл}} = 80\text{--}95^\circ\text{C}$ и показателем текучести расплава ПТР = 5,0–10,0 г/10 мин.

Дисперсный наполнитель представляет фракцию ПРС со средним диаметром частиц $d_{\text{ср}} \approx 250 \text{ мкм}$ и истинной плотностью $\rho_{\text{ПРС}} = 1,50 \text{ г/см}^3$.

Для проектирования составов ДНПКМ с заданным типом структуры по кривой уплотнения ПРС определяли параметр ϕ_m , который составляет $\phi_m = 0,45$ об.д. и не зависит от давления (до ~25 МПа).

Содержание ПРС в ДНПКМ с разными типами структур рассчитывали по формуле:

$$\phi_n = (1 - \theta) \phi_m, \text{ об.д.} \quad (1)$$

где: ϕ_n – объёмная доля ПРС в ДНПКМ, об.д.; $\phi_m = 0,45$ – максимальная объёмная доля ПРС в ДНПКМ, об.д.; θ – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для формирования прослойки между частицами наполнителя.

Обобщенный параметр (θ) для различных типов структур ДНПКМ рассчитывали по формуле, приведенной в работе [12], а тип решетки определяли по данным работы [13].

Составы ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС с разным типом дисперсной структуры приведены ниже: РС с содержанием ПРС $\phi_n = 0,045$ об.д.; ННС с $\phi_n = 0,11$ об.д.; СНС-1 с $\phi_n = 0,18$ об.д.; СНС-2 с $\phi_n = 0,25$ об.д.; ВНС $\phi_n = 0,36$ и $0,40$ об.д.

В таблице 1 представлены данные по составам, обобщенным параметрам структуры и типам решеток для ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС с различными типами дисперсной структуры.

Таблица 1. Параметры и тип структуры, тип решетки и составы ДНПКМ.

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр структуры (θ), об.д.	Содержание ПРС (ϕ_n), об.д.	Параметр решетки		Тип решетки
				Z	$k_{\text{уп}}$	
1	РС	0,90	0,045	≤ 1	$\leq 0,076$	ГР
2	ННС	0,75	0,11	2	0,16	БК
3	СНС-1	0,60	0,18	3	0,255	ТР
4	СНС-2	0,45	0,25	4	0,34	ТР
5	СНС-2	0,25	0,3	5	0,43	ТР
6	ВНС	0,20	0,36	6	0,52	КР
7	ВНС	0,11	0,4	6	0,52	КР

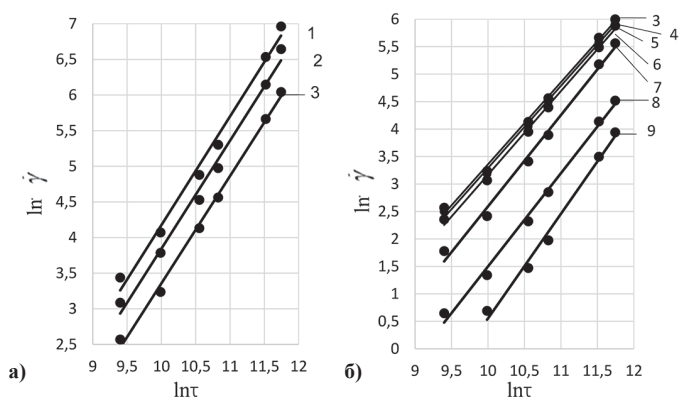


Рис. 1. Кривые течения СЭВА (а) при 200°C (1), 180 (2) и 160°C (3) и ДНПКМ (б) при $T = 160^\circ\text{C}$ с разными значениями обобщенного параметра θ и типом структуры: 4 – РС с $\theta = 0,90$ об.д.; 5 – ННС с $\theta = 0,75$ об.д.; 6 – СНС-1 с $\theta = 0,60$ об.д.; 7 – СНС-2 с $\theta = 0,45$ об.д.; 8 – ВНС с $\theta = 0,20$ об.д. и $\theta = 0,11$ об.д.

ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС разных составов получали в смесителе Brabender при 160°C и скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 10 минут.

Для СЭВА и всех полученных составов ДНПКМ были определены на приборе ИИРТ 5М и вискозиметре Dynisco LCR 7001 значения вязкости в широкой области скоростей и напряжений сдвига при 160–200°C.

На рис. 1 приведены кривые течения СЭВА и ДНПКМ составов СЭВА + ПРС при разных температурах и напряжениях сдвига.

По полученным данным для СЭВА и ДНПКМ были построены кривые течения (рис. 1 а, б) и зависимость вязкости от напряжения сдвига при разных температурах в логарифмических координатах (рис. 2 а, б).

При напряжении сдвига менее $\tau \leq 17 \text{ кПа}$ расплав СЭВА проявляет свойства ньютоновской жидкости, и значение вязкости не зависит от напряжения сдвига. При напряжении сдвига $\tau \geq 17 \text{ кПа}$ вязкость полимерной матрицы СЭВА снижается с увеличением напряжения сдвига, и расплав СЭВА проявляет свойства псевдопластичной жидкости.

Энергия активации вязкого течения для СЭВА марки 11306–075 составила $E_{\text{ак}} = 35,55 \text{ кДж/моль}$, что хорошо совпадает с данными работы [11].

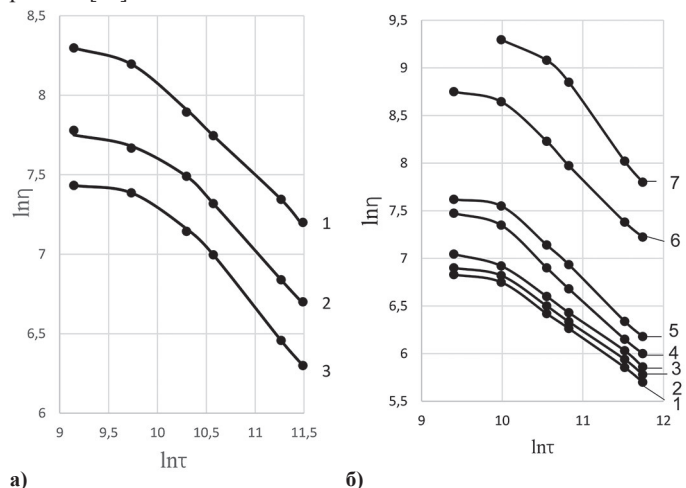


Рис. 2. Зависимость вязкости СЭВА (а) при 160°C (1), 180°C (2), 200°C (3) и ДНПКМ (б) при $T = 160^\circ\text{C}$ с разными значениями обобщенного параметра θ и типом структуры от напряжения сдвига в логарифмических координатах. 1 – $\theta = 1,00$ об.д.; 2 – РС $\theta = 0,90$ об.д.; 3 – ННС $\theta = 0,75$ об.д.; 4 – СНС-1 $\theta = 0,60$ об.д.; 5 – СНС-2 $\theta = 0,45$ об.д.; 6 – ВНС $\theta = 0,20$ об.д.; 7 – ВНС $\theta = 0,11$ об.д.

При низких напряжениях сдвига ($\tau \leq 22 \text{ кПа}$) ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС течет как ньютоновская жидкость.

Из рис. 2 видно, что в области ньютоновского течения наблюдается два скачка вязкости ДНПКМ: первый – при переходе от ННС с $\theta = 0,75$ к СНС-1 с $\theta = 0,60$ об.д. и второй – от СНС-2 с $\theta = 0,45$ к ВНС с $\theta = 0,20$ об.д., что связано с увеличением числа контактов дисперсных частиц и формированием из них тетраэдрической и кубической решеток в полимерном связующем.

С увеличением напряжения сдвига ($\tau \geq 22 \text{ кПа}$) ДНПКМ представляет собой псевдопластичную жидкость, и вязкость снижается с увеличением напряжения сдвига.

На рис. 3 а, б приведены зависимости вязкости ДНПКМ при 160°C при фиксированных значениях напряжения сдвига от содержания наполнителя и обобщенного параметра структуры θ .

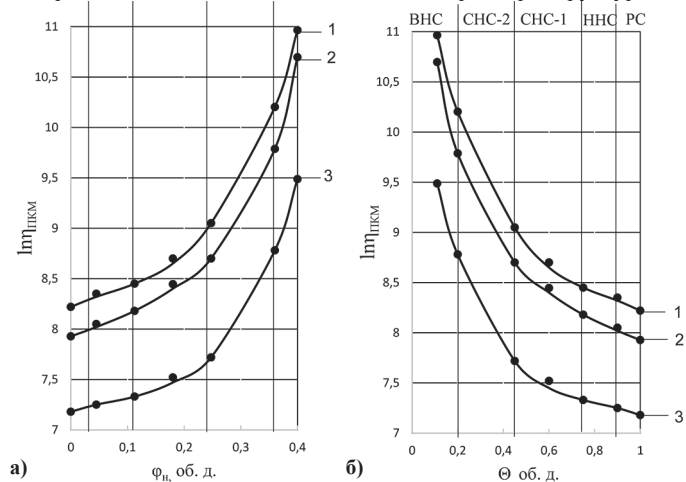


Рис. 3. Зависимости вязкости ДНПКМ от содержания ПРС ϕ_n (а) и обобщенного параметра θ (б) при разных значениях напряжений сдвига: 17 кПа (1); 30 кПа (2); 98 кПа (3).

В традиционных координатах $\eta = f(\varphi_n)$ с увеличением содержания наполнителя вязкость ДНПКМ возрастает (рис. 3а), однако судить о зависимости вязкости от типа дисперсной структуры не представляется возможным.

Такая возможность появляется при построении зависимости вязкости ДНПКМ от обобщенного параметра структуры Θ [11, 13].

В таблице 1 приведены данные по обобщенным параметрам, типам (РС, ННС, СНС-1, СНС-2, ВНС) структуры ДНПКМ и параметрам (Z , $k_{уп}$) и типам решеток (ГР, БК, ТР и КР), построенных из частиц дисперсного наполнителя в полимерном связующем. Это позволило связать полученные результаты по вязкостным характеристикам ДНПКМ с обобщенным параметром и типом дисперсной структуры и решеток (гипотетическая решетка – ГР, бесконечный кластер – БК, тетраэдрическая решетка – ТР и кубическая решетка – КР).

Показано, что формирование из жестких частиц дисперсного наполнителя различных типов решеток (ТР и КР) сопровождается существенным ростом вязкости расплавов ДНПКМ.

На рис. 4 приведена зависимость относительной вязкости расплавов ДНПКМ при постоянном напряжении сдвига (30 кПа) для разных типов структуры от обобщенного параметра Θ .

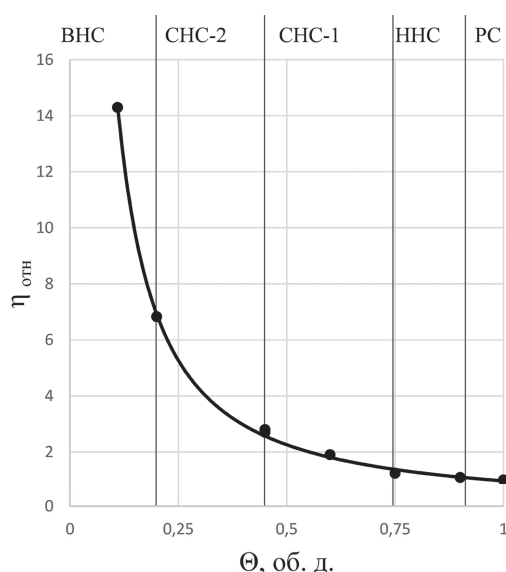


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости расплавов ДНПКМ при 160°C и $\tau = 30$ кПа от обобщенного параметра Θ .

Установлено, что для РС с $0,99 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д., $Z \leq 1$ и $k_{уп} \leq 0,076$ и ННС с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д. $Z = 1-2$ и $k_{уп} = 0,076$ (переход структуры от ГР к БК) вязкость расплава возрастает в $\sim 1,1-1,5$ раза по отношению к вязкости сэвилена (рис. 4). ДНПКМ со структурой РС и ННС можно перерабатывать традиционными методами, как и расплавы полимеров, т.к. повышение вязкости расплава при введении дисперсного наполнителя практически не оказывает существенного влияния на технологические параметры процесса переработки или их можно компенсировать незначительным повышением температуры на 5–10°C.

В средненаполненных системах СНС с $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об. д., $Z = 3-5$ и $k_{уп} = 0,255-0,43$ (переход структуры от БК к ТР) формируются два различных типа структуры в ДНПКМ:

- до предела текучести – СНС-1 с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д., $Z = 3-4$ и $k_{уп} = 0,255-0,34$ и вязкостью в $\sim 1,5-2,5$ раза выше вязкости сэвилена; - с пределом текучести – СНС-2 с $0,45 \geq \Theta \geq 0,2$ об. д. с $Z = 4-5$ и $k_{уп} = 0,34-0,43$ и вязкостью в $\sim 2,5-7,0$ раз выше вязкости сэвилена.

Переработка ДНПКМ с типом структуры СНС-1 возможна традиционными методами при повышении температуры на $\sim 15^\circ\text{C}$ и более, с учетом времени термостабильности расплава полимера, как показано в работе [11].

Предел текучести у ДНПКМ появляется при $\Theta \leq 0,45$ и $Z \geq 4$, когда первая тетраэдрическая структура в объеме полимерного связующего (матрицы) создает квазинепрерывный каркас из дисперсных частиц наполнителя, что сопровождается резким ростом вязкости в ~ 7 раз.

Для типа структуры СНС-2 (с пределом текучести) при переработке необходимо повышать давление и температуру расплава

одновременно, практически до предельных значений, с учетом конструкции изделия и возможностей оборудования.

В этом случае при проектировании составов ДНПКМ следует использовать различные реологические и технологические добавки.

В области высоконаполненных систем ВНС с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д., $Z = 6-8$ и $k_{уп} = 0,52-0,68$ (переход структуры от ТР к КР) вязкость ДНПКМ в $\sim 7-15$ раз выше сэвилена.

Компенсировать такое повышение вязкости (в ~ 15 раз) расплава ДНПКМ в результате изменения только параметров процесса переработки не удастся, и необходимо, как правило, выбирать другой метод формования изделий – прессование, штранг-прессование, пресс-литье с высокими давлениями переработки.

Заключение

Впервые установлена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток в ДНПКМ с реологическими характеристиками систем на основе СЭВА + ПРС.

Установлено, что для ДНПКМ с дисперсными структурами типа РС, ННС и СНС-1 практически не возникает трудностей при их переработке традиционными методами (экструзия, литье под давлением и т.д.).

Для ДНПКМ с дисперсными структурами типа СНС-2 и ВНС вязкость систем резко возрастает (в $\sim 7-15$ раз) и получить изделия традиционными методами практически не удастся.

Полученные результаты позволяют направленно проектировать составы ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС с заданным типом дисперсной структуры и решеток по разработанному алгоритму, выбирать метод и режимы переработки при получении изделий различной формы, конфигурации и типоразмера.

Представленные экспериментальные данные имеют фундаментальный характер и могут быть использованы при проектировании составов ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры, термопластичными полимерными матрицами и наполнителями разной природы.

Литература

1. Тужилин С.П., Лопатина Ю.А., Свиридов А.С. Переработка полимерных материалов методом свободного литья в вакууме // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2020. №7.
2. Фатоев И.И., Исмаев С.С., Аслонов Б.Б. Прочность и дефектность наполненных полимерных материалов // Universum: технические науки. 2021. №4–4 (85).
3. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №3 (87). Ст. 09.
4. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Петрова А.П., Соловьянич Л.В. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №3 (97).
5. Шернаев А.Н., Гулямов Г., Мирзакулов Ж.К., Разакова Л.С. Технологии получения экологически чистых антифрикционных древесно-полимерных композиционных материалов // МВМ. 2022. №6. С.76–80.
6. Базунова М.В., Ахметханов Р.М., Захаров В.П. Оценка фотоокислительной устойчивости красителей в композитах на основе вторичного полипропилена, наполненного природными компонентами растительного происхождения // Вестник Башкирск. ун-та. 2021. С. 93–97.
7. Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Котина Е.А. Модификация термопластичных композитов с растительным наполнителем минеральными тонкодисперсными частицами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №2. С.74–77.
8. Мирзаев О.О.У., Камалдинов Р.Э., Долгих С.А. Древесно-пластиковая композитная технология // Вопросы развития современной науки и техники. 2021. №1. С. 37–43.
9. Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тресты льна масличного // Вестник ВГТУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
10. Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2022; №5–6, С. 39–44. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-5-6-39-44>.

11. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки. Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
 12. Simonov-Emel'yanov, I.D. Classification of Disperse-Filled Polymer Composite Materials on the Basis of Lattice Type and Structure Principle. Polym. Sci. Ser. D 13, 265–269 (2020). <https://doi.org/10.1134/S199542122003017X>.
 13. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3. С. 37–46.
 14. Баранов А.Б. Проектирование дисперсной структуры и технология получения высокотехнологичных литевых композиционных материалов на основе отечественного полисульфона / Диссертация кандидата наук. РТУ-МИРЭА. 2022 г. 118 с.
-

Физико-механические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и порошка рисовой соломы

Physical and mechanical properties of polymer materials with different types of structures based on EVA and rice straw powder

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

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

«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

“MIREA – Russian Technological University” (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

nanocntpolimer@gmail.com

В работе приведены результаты исследований зависимости физико-механических характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сэвилена (СЭВА) марки 11306–075 и порошка из рисовой соломы с размером фракции ~ 250 мкм (ПРС) от обобщенных параметров их структуры. Проведен расчет обобщенных параметров и классификация ДНПКМ по типу структур.

Показано, что при наполнении сэвилена марки 11306–075 частицами ПРС в зависимости от типа структуры прочность при растяжении ДНПКМ снижается $\sim$ в 2 раза (с 9,4 до 4,51 МПа), деформация при растяжении – более чем в ~ 10 раз (с 275 до 8%), и значение модуля упругости при растяжении возрастает $\sim$ в 18 раз (с 42 до 750 МПа).

Для получения ДНПКМ на основе сэвилена, наполненного порошком рисовой соломы, с оптимальными физико-механическими свойствами рекомендуется вводить ПРС в концентрационном интервале от 0,18 до 0,45 об.д.

Ключевые слова: структура дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, физико – механические свойства, сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА), порошок рисовой соломы

The results of investigation of dependence of physical and mechanical characteristics of disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and rice straw powder with particle size of ~ 250 microns (RSP) on generalized parameters of their structure are presented. The calculation of the generalized parameters and the classification of DFPCM according to the type of structures were carried out.

It has been shown that when filling EVA grade 11306–075 with RSP particles, depending on the type of structure, the tensile strength of DFPCM decreases by ~ 2 times (from 9.4 to 4.51 MPa), the tensile strain by more than ~ 10 times (from 275 up to 8%), and the value of the tensile modulus increases by ~ 18 times (from 42 to 750 MPa).

To obtain DFPCM based on EVA filled with rice straw powder with optimal physical and mechanical properties, it is recommended to introduce RSP in the concentration range from 0.18 to 0.45 vol.p.

Keywords: structure of particulate-filled polymer composite materials, physical and mechanical properties, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), rice straw powder

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-9-11

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) получили широкое применение в различных областях современной полимерной промышленности [1–4].

Для повышения экологической безопасности и охраны окружающей среды переработка отходов сельского хозяйства в виде порошка рисовой соломы (ПРС) может успешно использоваться для получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с регулируемым комплексом свойств [5–9].

В работе [10] было показано, что на практике можно получать наполненные системы с различными типами дисперсной структуры: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (НС, до предела текучести – СНС-1 и с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) системы.

В зависимости от максимальной упаковки частиц (параметр ϕ_m) содержание наполнителя в ДНПКМ с разными типами структур изменяется, что позволяет варьировать комплекс физико-механических свойств.

Следует учитывать, что дисперсный порошок рисовой соломы под давлением уплотняется, и параметр ϕ_m возрастает до предельных значений 0,90–0,99. Это позволяет получать при высоких давлениях формования (более ~ 120 МПа) высоконаполненные дисперсные полимерные материалы с содержанием наполнителя до ~ 90 об.% [10], что практически решает вопрос об утилизации отходов сельского хозяйства. Однако такие высоконаполненные полимерные композиционные материалы не обладают текучестью,

и в процессах их переработки возникают значительные трудности, что существенно ограничивает номенклатуру изделий и области их применения.

Целью данной работы является исследование комплекса физико-механических характеристик для ДНПКМ с разными типами структур на основе сополимера этилена с винилацетатом и ПРС, полученных при достаточно низких давлениях (не более 25 МПа) и в условиях переработки, когда частицы ПРС не деформируются.

В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер этилена с винилацетатом марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) с массовой долей винилацетата $\omega_{ВА} = 10–14$, плотностью $\rho_{СЭВА} = 0,93$ г/см³, температурой плавления $T_{пл} = 80–95^\circ\text{C}$, показателем текучести расплава ПТР = 5,0–10,0 г/10 мин, прочностью при растяжении $\sim 9,4$ МПа, модулем упругости ~ 42 МПа и относительным удлинением при разрыве $\sim 275\%$.

Порошок рисовой соломы, который был использован в данной работе, представлен фракцией со средним диаметром частиц $d_{ср} \approx 250$ мкм и истинной плотностью частиц $\rho_{ПРС} = 1,50$ г/см³.

Для проектирования составов ДНПКМ с заданным типом структуры согласно кривой уплотнения ПРС определяли параметр ϕ_m , который составил $\phi_m = 0,45$ об.д. (не зависит от давления переработки, до ~ 25 МПа).

Содержание ПРС в ДНПКМ с разными типами структур рассчитывали по формуле [10]:

$$\varphi_H = (1 - \Theta) \varphi_m, \text{ об.д.} \quad (1)$$

где: φ_H – содержание ПРС в ДНПКМ, об.д., $\varphi_m = 0,45$ – максимальное содержание ПРС в ДНПКМ, об.д., Θ – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для образования прослойки между частицами наполнителя.

Составы ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС с разным типом дисперсной структуры приведены ниже: для РС с содержанием ПРС $\varphi_H = 0,045$ об.д.; ННС с $\varphi_H = 0,11$ об.д.; СНС-1 с $\varphi_H = 0,18$ об.д.; СНС-2 с $\varphi_H = 0,25$ об.д. и ВНС с $\varphi_H = 0,36$ и $0,4$ об.д.

В таблице 1 представлены данные по составам, обобщенным параметрам структуры, типам решеток и различными типами дисперсной структуры ДНПКМ на основе севилена и порошка рисовой соломы.

Таблица 1. Параметры и тип структуры, составы и тип решетки ДНПКМ.

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр структуры (Θ), об.д.	Содержание ПРС (φ_H), об.д.	Параметр решетки		Тип решетки
				Z	$k_{уп}$	
1	РС	0,90	0,045	≤ 1	$\leq 0,053$	ГР
2	ННС	0,75	0,11	2	0,11	БК
3	СНС-1	0,60	0,18	3	0,18	ТР
4	СНС-2	0,45	0,25	4	0,24	ТР
5	СНС-2	0,25	0,34	5	0,31	ТР
6	ВНС	0,20	0,36	6	0,37	КР
7	ВНС	0,11	0,4	6	0,37	КР

Согласно работам Шкловского и Де Жена [11, 12] при координационном числе (число касаний сфер) $Z < 1$ и плотности упаковки $k_{уп} < 0,053$ образуется структура ДНПКМ с гипотетической решеткой (ГР), при $Z = 1-2$ и $k_{уп} = 0,053-0,11$ формируется структура бесконечного кластера (БК), при $Z = 2-3$ и $k_{уп} = 0,11-0,18$ формируется переходная область от бесконечного кластера к первой тетраэдрической решетке (ТР). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя соответствует $Z = 3,4,5$ и $k_{уп} = 0,18-0,24-0,31$ формируется структура ТР. При $Z = 5-6$ и $k_{уп} = 0,31-0,37$ формируется переходная область от ТР к кубической решетке (КР) и при дальнейшем увеличении содержания наполнителя соответствует $Z = 6, 7, 8$ и $k_{уп} = 0,37-0,45$ формируется кубическая решетка (простая, гранецентрированная, объемно-центрированная) [13].

Формирование разных типов структур должно привести к изменению комплекса физико-механических характеристик ДНПКМ. Ранее в работе [14] было показано, что увеличение содержания крупных частиц наполнителей в полимерных матрицах приводит к снижению прочностных характеристик.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы на основе СЭВА 11306–075 с ПРС получали в смесителе Brabender при температуре 160°C в течение $t = 10$ минут, с учетом термостабильности органического наполнителя.

Далее методом литья под давлением на машине Babyplast 610P Standard ф. Rambaldi Group (давление при выдержке $P = 60$ МПа, $T = 160^\circ\text{C}$, время охлаждения $t_{охл.} = 24$ с, время выдержки под давлением $t_{в.} = 5$ с) были получены образцы для исследования физико-механических характеристик (лопатки тип I, ГОСТ11262–80) из ДНПКМ с разными типами структур на основе СЭВА + ПРС.

Прочность при растяжении полученных образцов ДНПКМ с разными типами структур и содержанием ПРС определяли в соответствии с ГОСТ 11262 на универсальной испытательной машине ИИ140М «ТОЧПРИБОР-КБ» (Россия).

Результаты определения комплекса физико-механических характеристик для образцов на основе СЭВА + ПРС разного состава и типа структуры приведены в таблице 2.

Результаты исследований прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА и порошка рисовой соломы (рис.1) представлены в виде традиционных зависимостей относительной прочности ($\sigma_{отн} = \sigma'_{ДНПКМ} / (\sigma_{СЭВА})$) от содержания ПРС, а также от обобщенного параметра структуры Θ . На рис. 1 приведены зависимости относительной прочности при растяжении от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра Θ (б).

Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС.

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Параметры структуры ДНПКМ		Прочность при растяжении $\sigma_{\max}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_r , %	Модуль упругости, E , МПа
		Θ , об.д.	φ_H , об.д.			
1	–	1	–	9,4	275	42
2	РС	0,9	0,05	7,15	210	64
3	ННС	0,75	0,11	6,23	110	112
4	СНС-1	0,6	0,18	5,75	28	176
5	СНС-2	0,44	0,25	5,40	18	283
6	ВНС	0,2	0,36	4,98	11	450
7	ВНС	0,11	0,4	4,80	8	750

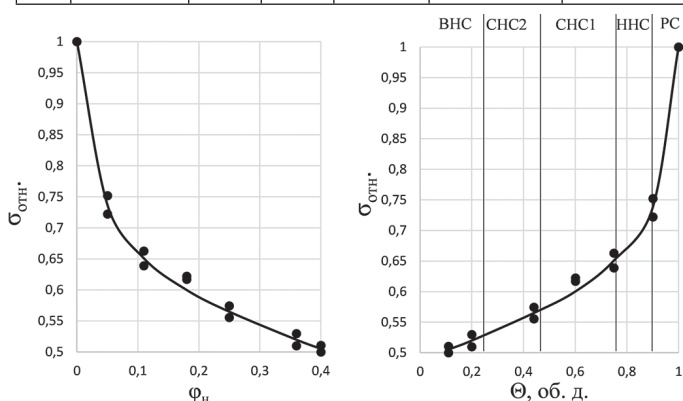


Рис. 1. Зависимость относительной прочности ($\sigma_{отн}$) при растяжении ДНПКМ от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра структуры Θ (б).

При введении 0,40 об. д. ПРС в СЭВА прочность при растяжении ДНПКМ снижается в ~ 2 раза с 9,4 до 4,5 МПа.

Ниже приведены данные по снижению прочности ДНПКМ на основе СЭВА +ПРС для разных типов структур:

- в разбавленных системах (РС) (гипотетическая решетка) с $0,99 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д. ($0,001 \leq \varphi_H \leq 0,045$ об.д.) прочность образцов ДНПКМ снижается $\sim$ в 1,0–1,3 раза (с 9,4 до 7,15 МПа) по сравнению с СЭВА;
- в низко-наполненных системах ННС (бесконечный кластер) с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д. ($0,045 \leq \varphi_H \leq 0,11$ об.д.) прочность образцов ДНПКМ уменьшается до $\sim 6,23$ МПа ($\sim$ в 1,3–1,5 раза);
- для средне-наполненных систем СНС (тетраэдрическая решетка) для СНС-1 (до предела текучести) с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д. ($0,11 \leq \varphi_H \leq 0,25$ об.д.) снижается до $\sim 5,4$ МПа ($\sim$ в 1,75 раз) и СНС-2 с $0,45 \geq \Theta \geq 0,2$ об.д. ($0,25 \leq \varphi_H \leq 0,36$ об. д.) снижается до 4,98 МПа ($\sim$ в 1,88 раз);
- для ВНС (кубическая решетка) с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об.д. ($0,36 \leq \varphi_H \leq 0,45$ об.д.) прочность образцов ДНПКМ снижается в ~ 2 раза.

Значения прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС для разных типов структур по своему уровню практически не уступают по прочности полиэтилену низкой плотности ($\sigma_{\max} = 7-10$ МПа).

Одним из чувствительных параметров к введению дисперсных наполнителей в термопластичные матрицы с низким модулем упругости является деформация при растяжении. Результаты исследований относительного удлинения при разрыве для ДНПКМ на основе СЭВА +ПРС от содержания ПРС и обобщенного параметра Θ приведены на рис. 2.

На рис. 2 б можно выделить три характерные области: область 1-РС-СНС-1 ($1,0 \geq \Theta \geq 0,60$ об. д.), область 2 – СНС-1 – СНС-2 ($0,60 \geq \Theta \geq 0,40$ об.д.) и область 3 – СНС-2 – ВНС ($0,40 \geq \Theta \geq 0,11$ об.д.). В области 1 происходит разрушение ДНПКМ по пластическому механизму (снижение деформации с 275 до 28%), вторая

область является переходной от пластического к хрупкому механизму деформации, и в области 3 – хрупкое разрушение (деформация практически не изменяется и при $\Theta = 0,11$ составляет ~8%).

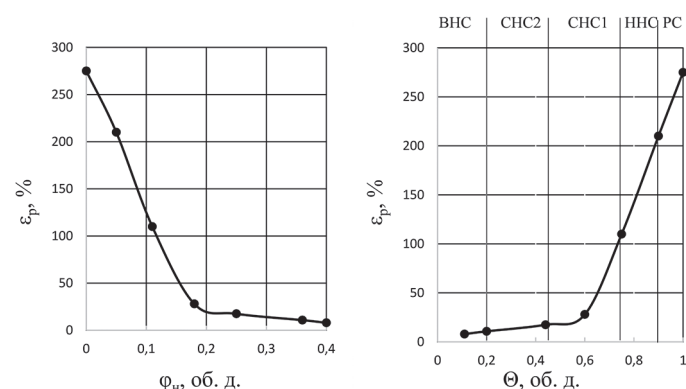


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве ϵ_p образцов ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС от содержания ПРС (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Таким образом, показано, что введение крупных частиц ПРС приводит к уменьшению деформации ДНПКМ в ~10 раз, причем основное снижение достигается при значении $\Theta \leq 0,60$ (СНС-1) и в дальнейшем изменяется незначительно.

При снижении деформационной способности ДНПКМ происходит возрастание модуля упругости. Результаты исследований модуля упругости при растяжении для ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС приведены в виде зависимости от содержания наполнителя (а) и от обобщенного параметра Θ (б) (рис. 3).

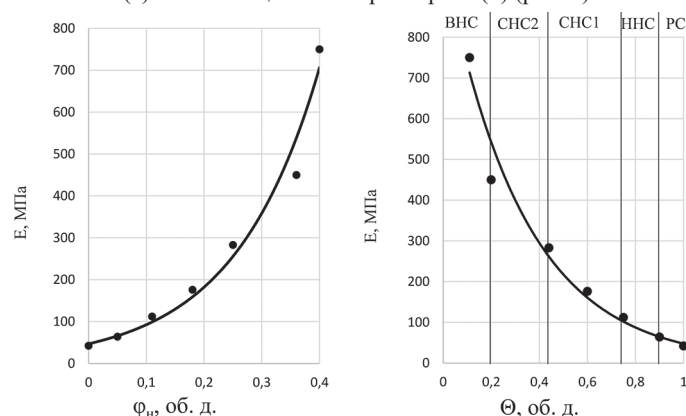


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра Θ (б).

При изменении типа структуры ДНПКМ от РС (гипотетическая решетка, $\Theta \leq 0,99$ об.д.) до ВНС (кубическая решетка $\Theta = 0,11$ об.д.) модуль упругости возрастает с 42 МПа (СЭВА) до 750 МПа при $\Theta = 0,11$ об.д. (в ~18 раз).

Зависимость модуля упругости ДНПКМ от обобщенного параметра Θ (рис. 3) можно описать экспоненциальной функцией типа:

$$E = 960e^{-2.94 \times \Theta} \quad (2)$$

Для разбавленных систем РС (гипотетическая решетка) с $0,99 \geq \Theta \geq 0,90$ об.д. ($0,001 \leq \phi_n \leq 0,045$ об.д.) модуль упругости систем СЭВА +ПРС увеличивается в ~1,5 раза по сравнению с модулем упругости СЭВА.

В области ННС (бесконечный кластер) $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д. ($0,045 \leq \phi_n \leq 0,11$ об.д.) модуль упругости возрастает ~ в 1,5–2,7 раза.

Для средне-наполненных систем СНС $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д. или $0,11 \leq \phi_n \leq 0,36$ об.д. модуль упругости образцов ДНПКМ возрастает ~ в 2,7–10,7 раза.

При этом для СНС-1 (до предела текучести) с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д. значение модуля упругости растет в ~2,7–5,8 раза, а для СНС-2 (с пределом текучести) $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д. ~ в 5,8–10,7 раза по отношению к СЭВА.

Для ВНС (кубическая решетка) с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об.д. ($0,36 \leq \phi_n \leq 0,45$ об.д. модуль упругости ДНПКМ достигает максимальных значений и возрастает ~ в 11–18 раз.

Таким образом, при введении в термопластичную матрицу СЭВА порошка рисовой соломы наблюдается снижение прочности при растяжении, деформации и значительный рост модуля упругости.

Полученные ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС обладают достаточным уровнем физико-механических характеристик, и их можно использовать для получения изделий разного назначения и различными методами переработки.

Заключение

Получены данные о влиянии обобщенных параметров и типа дисперсной структуры на физико-механические характеристики ДНПКМ на основе СЭВА и крупных частиц порошка рисовой соломы.

Впервые установлена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток в ДНПКМ с физико-механическими характеристиками систем на основе СЭВА +ПРС.

Установлено, что при введении ПРС в термопластичную матрицу СЭВА происходит снижение прочности при растяжении ДНПКМ ~ в 2 раза (с 9,4 до 4,51 МПа), деформации – в ~10 раз (с 275 до 8%) и резкий рост модуля упругости – в ~18 раз (с 42 до 750 МПа).

Для получения ДНПКМ на основе СЭВА и крупных частиц порошка рисовой соломы с оптимальными физико-механическими свойствами содержание ПРС должно составлять от 0,18 до 0,45 об.д.

Литература

- Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6–7 (89). С.38–44.
- Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шейн Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. №7 (43). С.113–118.
- Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении / Н. И. Баурова, В. А. Зорин. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр ИНФРА-М», 2018. – 301 с.
- Клименко О.Н., Валуева М.И., Рыбникова А.Н. Полимерные и полимерные композиционные материалы в спорте (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №10 (92). С.81–89.
- Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Производство термопластичных композиционных материалов на основе растительных отходов АПК // Инновационные технологии и оборудование. 2015. №1. С. 26–29.
- Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В., Твердов И.Д., Мишагин К.А. Поливинилхлоридные композиции для линолеума с добавками наполнителей на основе рисовой шелухи // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2023. №2. С. 114–119.
- Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Котина Е.А. Модификация термопластичных композитов с растительным наполнителем минеральными тонкодисперсными частицами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №2. С. 74–77.
- Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Влияние ориентации на физико-механические свойства термопластичных композитов с растительным наполнителем // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №13. С. 58–60.
- Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тросты льна масличного // Вестник ВГТУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
- Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2022; №5–6, С. 39–44.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982. с. 368.
- Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975 – Т. 117. – Вып. 3 с. 401.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019 №3 С. 37–46.
- Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно наполненном композите // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 64–72.

Полимер-полимерные смеси ПЭВП

Polymer-polymer HDPE blends

М.Д. РАГУШИНА^{1, 2}, В.В. БИТТ¹, Т.Л. ГОРБУНОВА¹, Е.В. КАЛУГИНА¹M.D. RAGUSHINA^{1, 2}, V.V. BITT¹, T.L. GORBUNOVA¹, E.V. KALUGINA¹¹ ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия² ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА», Москва, Россия¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia² MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

mariya.ragushina@polyplastic.ru

В статье представлены результаты исследования влияния добавки высоковязкого мономодального ПЭВП на комплекс физико-химических, реологических и прочностных свойств ПЭ 100. Приведены анализ термических свойств по данным ТГА/ДТА, результаты исследования состава летучих продуктов, молекулярно-массовых характеристик индивидуальных компонентов и смесей. Проведенные исследования показали, что введение высоковязкого мономодального ПЭВП в бимодальный ПЭ 100 позволяет регулировать реологические характеристики материала, сдвигая «срыв расплава» в область больших скоростей сдвига, т.е. увеличить технологичность исходного ПЭ 100, расширить диапазон переработки, что может быть полезно при производстве экструзионных листов и профильных изделий. При этом прочностные характеристики готового изделия останутся на уровне ПЭ 100.

Ключевые слова: полимерные смеси, кривые вязкости, термостойкость, молекулярно-массовое распределение

The article presents the results of a study of the addition of high-viscosity unimodal HDPE on the complex of physicochemical, rheological and strength properties of PE100. The analysis of thermal properties according to TGA/DTA data as well as the results of studying the composition of volatile products, and the molecular weight characteristics of individual components and blends are presented. The conducted studies have shown that the introduction of high-viscosity unimodal HDPE into bimodal PE100 makes it possible to control the rheological characteristics of the material, shifting the “melt breakdown” to the area of high shear rates, i.e. to increase the processability of the original PE 100, and expand the processing range, which may be useful in the production of extruded sheets and profile products. At the same time, the strength characteristics of the finished product will remain at the level of PE100.

Keywords: polymer blends, apparent viscosity curves, thermal stability, molecular-weight distribution, MWD

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-12-15

Смешение полимеров в расплаве позволяет получать полимер-полимерную систему, по своим свойствам не только не уступающую свойствам каждого полимера, входящего в смесь, но и объединяющую в себе положительные свойства исходных полимеров, например, химическую стойкость, жесткость, ударную прочность и т.д. Даже при отсутствии синергизма полимер-полимерная смесь может сочетать основные свойства базовых полимерных материалов. Часто удается получить систему со свойствами существенно выше аддитивного значения, что позволяет применять материал в более жестких условиях эксплуатации либо добиться удешевления производства за счет введения в трудно перерабатываемые и дорогие инженерные пластмассы дешёвых, либо модифицировать при рециклинге добавкой первичного материала вторичный для улучшения свойств последнего и т.п. Кроме того, создание полимер-полимерной системы экономически выгоднее, чем разработка синтеза нового полимера [4, 5].

Под смесью полимеров классически понимаются системы, полученные смешением двух и более полимеров при условиях, в которых исходные компоненты могут необратимо деформироваться (смешение при $T > T_c$ или $T_{пл}$, осаждение/высушивание растворов полимеров, коагуляция/перемешивание латексов или водных дисперсий, отверждение смеси полимера с олигомером) [2].

Несмотря на большую степень изученности и, как следствие, накопление и анализ огромных баз данных по смесям полимеров [1–3], до сих пор существуют определенные сложности. Реальные полимер-полимерные смеси всегда являются неравновесными системами, что обуславливается высокой вязкостью и большим временем релаксации при температурах эксплуатации [5].

Достаточно сложно (и даже практически невозможно) предсказать теоретически, в какой области состава произойдет обращение фаз, зависящее как от технологии смешения, так и от самого состава и соотношения вязкости исходных компонентов. Неравновесность системы не позволяет точно определить величину растворимости полимера в полимере. Именно поэтому все разрабатываемые теории, предложенные для прогнозирования свойств получаемых полимер-полимерных систем, обычно далеки от реальности.

Прогнозирование, например, физико-механических (ФМ) свойств полимер-полимерной системы важно в двух аспектах: 1) удовлетворяет ли уровень ФМ свойств системы возможности применимости данного материала; 2) ФМ показатели как информация о качестве и структуре полученной смеси.

Известно, что применение совмещающих добавок для повышения родства в межфазном слое позволяет уйти от понятия полной «несовместимости» полимеров к регулированию оценки близости полярности, родства компонентов полимер-полимерной системы.

Ранее в статье [6] мы описывали возможность регулирования вязкости расплава ПЭ 100 добавками мономодального низковязкого ПЭВП. Было показано, что при возникновении проблем с высоким давлением при переработке высоковязких марок бимодальных ПЭ 100 возможно введение небольших количеств мономодального ПЭВП, что позволяет снизить давление расплава и увеличить производительность. В данной работе мы исследовали влияние добавки высоковязкого мономодального ПЭВП на комплекс физико-химических, реологических и прочностных свойств ПЭ 100.

Объекты исследования

В работе исследованы полимер-полимерные смеси на основе полиэтилена высокой плотности бимодального типа ПЭ 100 (образец в гранулированном виде) и мономодального высоковязкого ПЭВП (порошок).

Технологические, теплофизические и механические свойства исходных полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства объектов исследования.

Показатель	Метод	Единицы измерения	ПЭВП	ПЭ 100
Модуль упругости, E	ГОСТ 11262-2017 Лопатка тип 1 ($\delta = 1$ мм)	МПа	1020	950
Предел текучести при растяжении, $\sigma_{\text{рт}}$		МПа	28,7	24,2
Деформация при пределе текучести, $\varepsilon_{\text{рт}}$		%	10	10
Прочность при разрыве, $\sigma_{\text{рр}}$		МПа	27,7	37,3
Деформация при разрыве, $\varepsilon_{\text{рр}}$	ГОСТ Р 56724 (ДСК)	%	640	730
ПТР 5 кг, 190°C		г/10 мин	0,06	0,16
Температура плавления, $T_{\text{пл}}$		°C	140	134
Энтальпия плавления, ΔH		Дж/г	214,4	185,0
Температура кристаллизации, $T_{\text{кр}}$	ГОСТ Р 56756-2015	°C	112	110
ВОИ, 200°C		мин	0	>60
Плотность	ГОСТ Р 15139-69	г/см ³	0,954	0,946

Композиции получали на лабораторной экструзионной линии ZSK-25 (Werner&Pfleiderer, Германия) $L/D = 48$, $D_{\text{шн}} = 25$ мм, $T_{\text{э}} = 210\text{--}230^\circ\text{C}$, 200 об/мин. Дозирование компонентов смеси производилось в одну зону с помощью дозатора. Вводили до 40% масс. высоковязкого ПЭВП, при дальнейшем увеличении концентрации наблюдался «срыв расплава».

Методы исследования

Физико-механические свойства оценивали на испытательной разрывной машине Z050 ф. Zwick/Roell (Германия) согласно ГОСТ 11262. Определение механических свойств проводили при растяжении стандартных образцов-лопаток (тип 1, толщиной 1 мм), полученных в соответствии с ГОСТ 16338-85;

Изучение реологических характеристик образцов проводили методом вискозиметрии:

- на капиллярном вискозиметре Smart RHEO 5000 ф. Ceast&Instron (Италия). В результате испытания была получена зависимость относительного разбухания экструдата в диапазоне скоростей сдвига от 1 до 160 1/с, данные о разбухании при температуре 190°C – на капилляре 1 мм ($L/D = 30$);

- на ротационном вискозиметре Discovery series HR 10 ф. TA Instruments (США) при 190°C в диапазоне скоростей сдвига от 0,02 до 600 1/с;

Показатель текучести расплава измеряли согласно ГОСТ 11645 при 190°C, 5 кг на ручном пластометре MFI-9 ф. Lloyd Instruments;

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом ДСК на приборе DSC 6000, Perkin Elmer, США, по ГОСТ Р 56724-2015;

Термостойкость базовых полимеров и смесей исследовали методом синхронного ТГА-ДТА на воздухе при скорости нагрева 10°/мин на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter;

Термоокислительную стабильность определяли по времени окислительной индукции на дифференциальном сканирующем калориметре Pyris 6 DSC ф. PerkinElmer при температуре 200°C согласно ГОСТ Р 56756-2015;

Качественный состав летучих соединений анализировали методом ГХ-МС (Thermo Scientific, масс-детектор ISQ (Single Quadrupole MS), газовый хроматограф Trace 1310) с помощью автоматизированного парового отбора пробы.

Определение молекулярно-массовых характеристик (ММР) образцов проводили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с помощью прибора PL-GPS 220 ф. Agilent, оснащенного рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами.

Обсуждение результатов

По данным динамического ТГА/ДТА на воздухе (рис. 1), на начальной стадии нагревания при температурах выше 150°C у всех образцов наблюдается прирост массы. Очевидно, что прирост массы связан с процессами, происходящими в образце на стадии окисления: присоединение кислорода – образование пероксидных и гидропероксидных групп перед началом непосредственно разложения. У мономодального порошкообразного ПЭВП самая развитая поверхность, полимер не стабилизирован – прирост массы максимален и начинается раньше, чем у других образцов (на кривой ДТА заметен экзотермический эффект в области 190–275°C). У бимодального ПЭ 100 и смесей эффект прироста массы по ТГА и экзотерма окисления по ДТА заметно слабее, интервал «начало окисления – начало массовых потерь» более узкий.

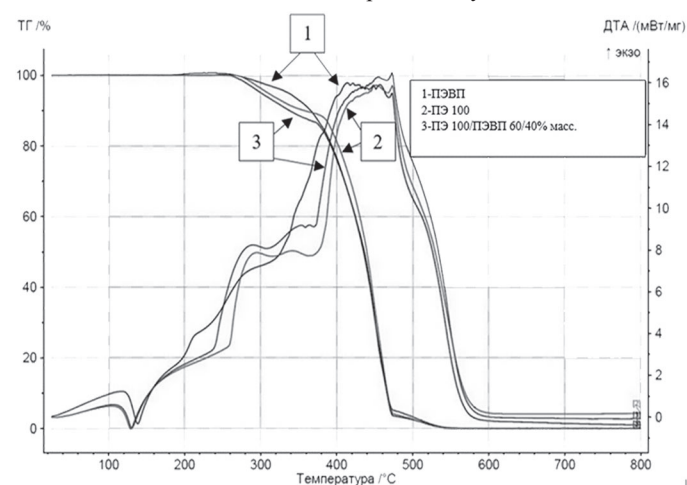


Рис. 1. Динамический ТГА/ДТА на воздухе ПЭ 100, ПЭВП и смеси ПЭ 100/ПЭВП 60/40.

В табл. 2 представлены результаты сравнения термических характеристик исследованных образцов.

Таблица 2. Термические свойства по данным ТГА/ДТА.

Характеристика	ПЭ100	ПЭВП	ПЭ 100/ПЭВП 60/40% мас.
Температура плавления по пику ДТА, °C	129,4	138,5	130,4
Область увеличения массы по ТГА (от – до), °C	259–273 (максимум 263°C)	192–270 (максимум 241°C)	237–266 (максимум 246°C)
Температура начала разложения по ТГА, °C	273	270	266
Температура 5% потери массы по ТГА, °C	309,7	336,6	300,6
Температура 10% потери массы по ТГА, °C	357,6	365,9	338,2
Температура при максимальной скорости разложения по ДТГ, °C	445,3	451,5	446,8
Температура полного разложения, °C	560	560	560

На рис. 2 представлены результаты исследования состава летучих продуктов, образующихся при деструкции исследованных образцов.

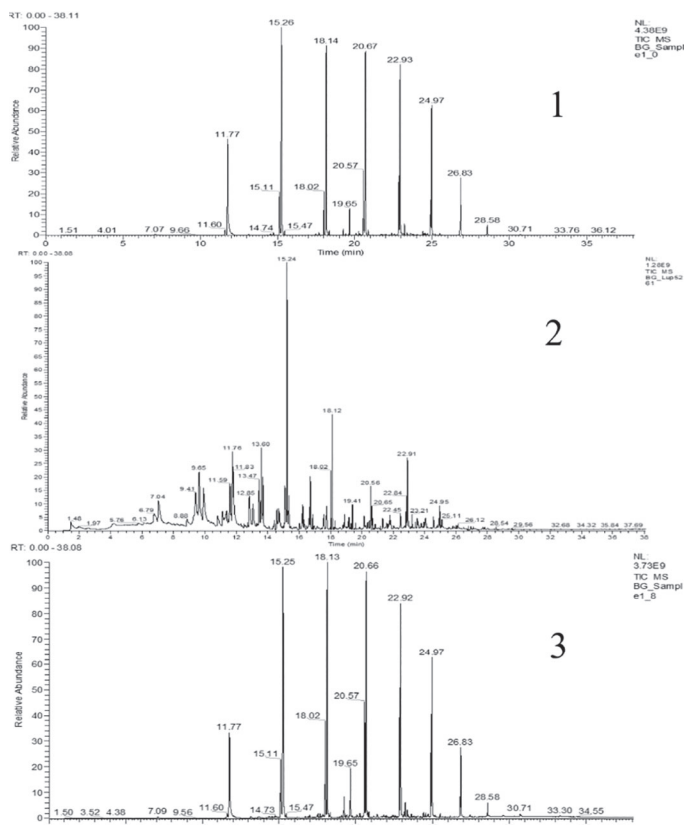


Рис. 2. Хроматограммы: 1) ПЭ 100; 2) ПЭВП; 3) Смесь 60% масс. ПЭ 100 + 40% масс. ПЭВП.

Как и следовало ожидать, качественный состав продуктов идентичен. Это углеводороды ряда C_9 – C_{20} . Однако количественное соотношение летучих, выделяющихся при определенных температурах, в исследованных образцах различается. Так, например, при температурах ниже 110°C в бимодальном ПЭ 100 в пределах чувствительности метода летучие не идентифицированы, в то время как в ПЭВП и смеси они уже есть.

Таблица 3. Приблизительное количественное содержание летучих, выделяющихся при нагревании 1) ПЭ 100; 2) ПЭВП; 3) Смесь 60% масс. ПЭ 100 + 40% масс. ПЭВП.

$T_{\text{кип}} < 110^\circ\text{C}$	$110^\circ\text{C} < T_{\text{кип}} < 220^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}} > 220^\circ\text{C}$
ПЭ 100		
0% масс.	8,52% масс.	87,34% масс.
ПЭВП		
7,8% масс.	49,6% масс.	42,2% масс.
Смесь 60% масс. ПЭ 100 + 40% масс. ПЭВП		
8,2% масс.	23,2% масс.	68,6% масс.

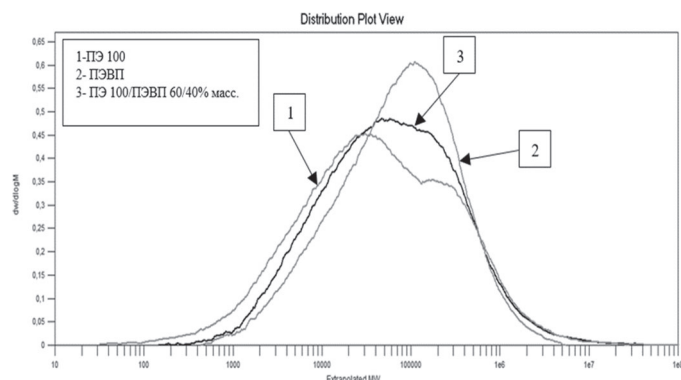


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР, полученные для смеси бимодального ПЭ 100 (60% масс.) и мономодального ПЭВП (40% масс.)

Образец	M_w	M_n	M_z	M_{z+1}	M_v	PD	M_z/M_w
ПЭВП	160215	17718	630866	1538678	127891	9,0425	3,937621
ПЭ 100	181579	6929	3380172	29159182	122175	26,2057	18,61543
ПЭ 100+ПЭВП 60/40	188643	13199	2887478	17980177	132490	14,2922	15,30657

В ПЭ 100 преобладает высококипящая фракция, что связано с большим количеством углеводородов с длиной цепи C_{12} – C_{14} и температурой кипения 220 – 250°C . В ПЭВП, кроме высококипящих углеводородов, анализируется фракция с температурами кипения при 110 – 220°C , т.е. более короткие углеводороды C_9 – C_{12} . Аналогичный состав летучих мы наблюдаем и в смесях, с учетом состава. Казалось бы, наличие высококипящей фракции в большом количестве может оказать пластифицирующее действие при производстве изделия. В реальности ПТР исследованного мономодального ПЭВП существенно ниже, чем у ПЭ 100.

Молекулярно-массовые характеристики индивидуальных компонентов и смесей исследовали методом ГПХ. В качестве примера на рис. 3 представлены дифференциальные кривые ММР ПЭ 100, ПЭВП и смеси 60/40.

ПЭ 100 характеризуется широким ММР (полидисперсность = 26,2057) с двумя ярко выраженными пиками, причем в распределении преобладает пик в области меньших молекулярных масс, пик в высокомолекулярной области менее выражен. Судя по соотношению M_z/M_w , полимер характеризуется высокой разветвленностью. Мономодальный ПЭВП имеет узкое ММР (полидисперсность = 9,0425), смещенное в высокомолекулярную область. Введение ПЭВП в бимодальный ПЭ 100 приводит к изменению характера ММР: при увеличении доли высокомолекулярной фракции ММР сглаживается, и в смеси с 40% ПЭВП бимодальность не столь выражена, и наблюдается даже сужение ММР (полидисперсность = 14,2922). При этом среднечисловая, средневесовая и средневязкостная молекулярные массы увеличиваются в сравнении с исходным ПЭ 100. Снижение показателя M_z/M_w свидетельствует об уменьшении разветвленности в смеси. Наблюдаемые эффекты вполне коррелируют с изменением компонентного состава смесей.

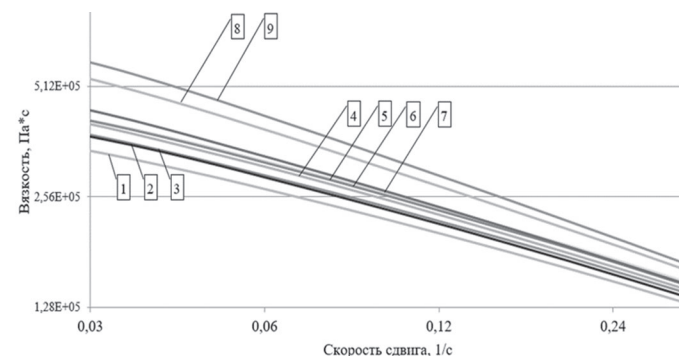


Рис. 4. Кривые вязкости смесей ПЭ 100 с ПЭВП (концентрация ПЭВП от 0 до 40% масс.): 1) ПЭ 100 (100%); 2) +5% ПЭВП; 3) +10% ПЭВП; 4) +15% ПЭВП; 5) +20% ПЭВП; 6) +25% ПЭВП; 7) +30% ПЭВП; 8) +35% ПЭВП; 9) +40% ПЭВП.

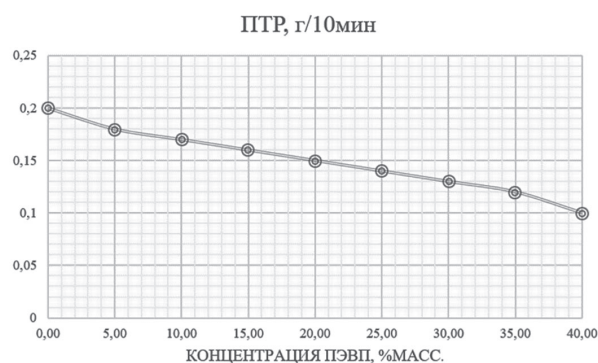


Рис. 5. Зависимость ПТР смесей ПЭ 100 с ПЭВП от концентрации ПЭВП.

Методом ротационной реометрии исследовали реологическое поведение исходных компонентов и смесей в диапазоне скоростей сдвига $0,02$ – 600 $1/\text{с}$ (рис. 4). Увеличение содержания ПЭВП в смеси

приводит к симбатному увеличению вязкости в исследованном диапазоне концентраций, что особенно заметно при малых скоростях сдвига (0,025–0,64 1/с). При более высоких скоростях сдвига эффект нивелируется.

При увеличении концентрации ПЭВП в ПЭ 100 отмечено увеличение вязкости композиции, что коррелирует с ПТР (рис. 5).

При реологическом испытании срыв расплава ПЭ 100 наблюдается при скорости сдвига 25 1/с. У композиций с добавлением высоковязкого ПЭВП срыв расплава сдвигается в область более высоких скоростей сдвига – 200–250 1/с. Т.е. введение высоковязкого компонента позволяет увеличить технологичность исходного ПЭ 100, расширить диапазон переработки. Судя по данным ГПХ, разбавление ПЭ 100 мономодальным ПЭВП приводит к снижению разветвленности, что должно сказаться на Swell-разбухании расплава при выходе из сопла (рис. 6). Однако согласно экспериментальным данным, мы наблюдаем обратную картину: увеличение содержания ПЭВП приводит к увеличению разбухания. Причем эффект надежно анализируется и становится более заметным при увеличении скорости сдвига.

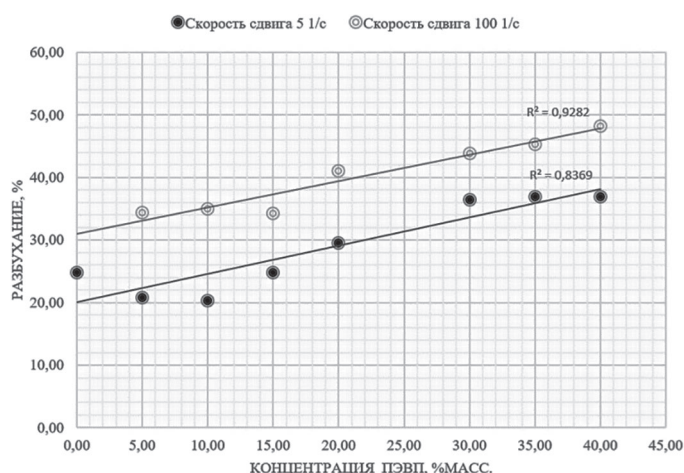


Рис. 6. Зависимость относительного разбухания экструдата смесей ПЭ 100 с ПЭВП (в концентрациях от 0 до 40% масс.).

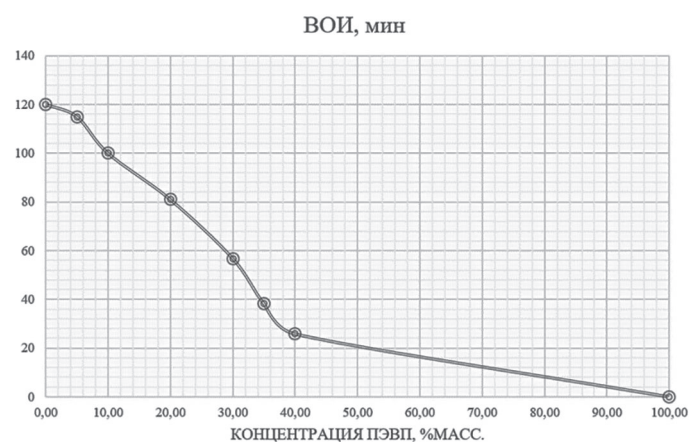


Рис. 7. Зависимость термоустойчивости композиции от содержания ПЭВП в смеси.

Вероятно, увеличение разбухания связано с увеличением доли высокомолекулярной фракции, работающей как «упругий напол-

Таблица 4. Физико-механические свойства ПЭ 100, ПЭВП и их смесей.

Показатель	ПЭВП	ПЭ 100	Концентрация ПЭВП, % масс.						
			5	10	15	20	30	35	40
Е, МПа	1020	973	910	970	998	1060	1080	1050	1070
$\sigma_{р\tau}$, МПа	28,7	24,5	23,3	24,6	24,9	26,4	26,4	26,3	26,4
$\epsilon_{р\tau}$, %	10	9,9	9,9	9,8	9,2	8,7	8,6	9,2	8,8
$\sigma_{рр}$, МПа	27,7	35,3	33,8	36,6	36	36,6	37,3	37,1	37,7
$\epsilon_{рр}$, %	640	710	700	710	720	690	740	750	730

нитель». Реологические данные также коррелируют с изменением ММР: средневесовая молекулярная масса (M_w), средневязкостная молекулярная масса (M_v), средние молекулярные массы (M_z и M_{z+1}) увеличиваются, чем и объясняется рост вязкости с увеличением концентрации ПЭВП в системе (в сравнении с вязкостью исходного ПЭ 100). Увеличение среднечисловой молекулярной массы (M_n) указывает на рост низкомолекулярной фракции, что объясняет смещение срыва расплава в область более высоких скоростей сдвига.

На рис. 7 представлены результаты оценки термоокислительной стабильности исследованных базовых полимеров и смесей по показателю ВОИ.

При оценке термостабильности мы наблюдаем классическую картину: при снижении содержания антиоксидантов в полимере уменьшается индукционный период окисления – термостабильность. Термостабильность ПЭ 100 очень высокая и составляет 120 мин по ВОИ. ПЭВП не стабилизирован – термостабильность = 0 мин. С увеличением концентрации ПЭВП в смеси термостабильность линейно падает. Так, при введении максимальной концентрации ПЭВП – 40% масс. – ВОИ = 25 минут, что является достаточно высоким значением, т.к. требование ГОСТ 58121.1 на ПЭВП – термостабильность не менее 20 мин.

Целевой характеристикой любой полимерной композиции является уровень физико-механических характеристик. Физико-механические показатели оценивали в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на лопатках тип 1 ($\delta = 1$ мм), полученных методом прессования. Для изготовления образцов использовали гидравлический пресс Labtech LP-S-20 Engineering Company Ltd. Параметры прессования: давление прессования 150 бар; температура прессования 175°C; время предварительного нагрева 5 минут; время прессования 5 минут; время охлаждения под давлением 5 минут.

Судя по полученным результатам, физико-механические свойства базовых полимеров и их смесей очень близки. Проведенные исследования показали, что при введении высоковязкого мономодального ПЭВП в бимодальный ПЭ 100 можно регулировать реологические характеристики материала, сдвигая «срыв расплава» в область больших скоростей сдвига, что может быть полезно при производстве экструзионных листов и профильных изделий. При этом прочностные характеристики готового изделия останутся на уровне ПЭ 100.

Литература

1. Полимерные смеси/ Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен/М.: Мир, 1981.
2. В.Н. Кулезнев. Смеси полимеров/ Москва, Химия, 1980, 304 с.
3. Полимерные смеси/ / Под ред. Д. Пол, К. Бакнелл; пер. с англ. Под ред. В.Н. Кулезнев/ МПБ, Научные основы и технологии, 2009.
4. Патент RU №2 540 073 Российская Федерация, МПК C08L 23/04(2006.01), C08L 23/08(2006.01), C08J 5/00(2006.01). Повышение однородности смесей полиэтиленов: заявл. 10.03.2014; опубликовано 27.01.2015/ Диск Альбрехт, Буряк Андрей, Пакканен Аннели, Вахтери Марку, Дельгадилло Омар; патентообладатель: Бореалис АГ., 26 с.
5. В.Н. Кулезнев. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций/ Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013, 216 с.
6. Битт В.В., Филиппова О.В., Амосов С.В., Калугина Е.В. Регулирование вязкости расплава бинарных смесей ПЭВП// Полимерные трубы, 2020, 4(70), С. 56–60.

Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов

Imide-containing polymeric foams based on polyvinyl chloride and reactive isocyanates

A.H. САФОНОВ^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{3,4}, С.Д. ЗАЙЦЕВ²

A.N. SAFONOV^{1,2}, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{3,4}, S.D. ZAITSEV²

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

⁴ ООО «Компания Хома», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

¹ V.A. Kargin Polymer Research Institute with Pilot Plant, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

² N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

³ Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

⁴ LLC “HOMA Group”, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

safonov@nicp.ru

Исследованы особенности процесса получения пенопластов на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов в присутствии ангидридов карбоновых кислот в качестве сшивающих агентов. Показано влияние природы изоцианатов и их концентрации на процесс формирования имидных фрагментов в полимерной матрице, на физико-механические и температурно-деформационные свойства пенопластов. Определены температуры стеклования полученных материалов.

Ключевые слова: сшитые пенопласты, поливинилхлорид, изоцианаты, поликонденсация, имидизация, инфракрасная спектроскопия, СЭМ, термический анализ

The features of the production process of polymeric foams based on polyvinyl chloride and reactive isocyanates in the presence of carboxylic acid anhydrides as crosslinking agents are investigated. The influence of the nature of isocyanates and their concentration on the formation of imide fragments in the polymer matrix, on the physical-mechanical and temperature-deformation properties of foams is shown. The glass transition temperatures of the obtained materials are determined.

Keywords: cross-linked polymeric foams, polyvinyl chloride, isocyanates, polycondensation, imidization, infrared spectroscopy, SEM, thermal analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-16-19

Введение

При создании многих современных композитных конструкций большое применение находят многослойные детали и элементы, состоящие из внешних слоев жесткого пластика и внутренних слоев легкого заполнителя. В качестве материалов-заполнителей широко используются различные пенопласты на основе полиэтилентерефталата, полиуретана и полистирола. В последнее время им на смену приходят жесткие сшитые поливинилхлоридные (ПВХ) пенопласты, обладающие высокими температурно-деформационными и физико-механическими характеристиками, а также низкими значениями водопоглощения и горючести, что делает их использование более предпочтительным по сравнению с традиционными заполнителями. Обладая таким набором преимуществ, полимер-полимерные пенопласты на основе ПВХ находят широкое применение в производстве корпусов, лопастей и других деталей для изделий авиационной, морской и ветро-энергетической промышленности [1–3].

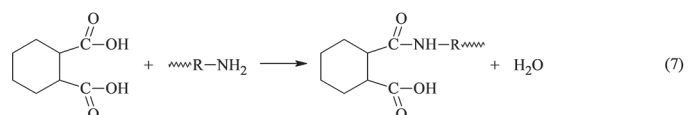
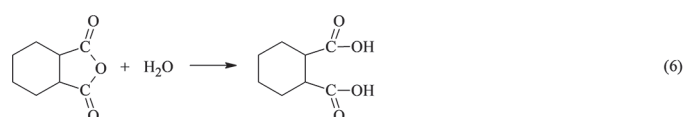
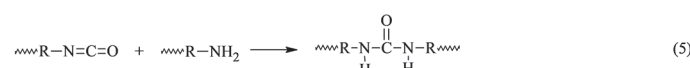
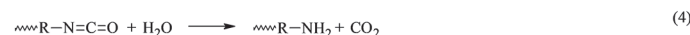
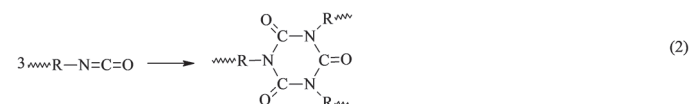
Процесс получения пенопластов такого типа состоит из трех основных стадий: смешения компонентов, прессования и вспенивания. Процесс термопрессования проводят при температурах, близких к температуре переработки ПВХ. При этом часть исходной смеси, состоящей из мономеров и различных функциональных добавок, выполняет роль временного пластификатора ПВХ. При последующем вспенивании полученного полупродукта протекают химические превращения между реакционноспособными мономерами и добавками.

Главной особенностью таких полимерных материалов является их трехмерная структура, образующаяся за счет сшивки полимерных цепей в процессе вспенивания. Степень сшивки полимерной матрицы, а также её химический состав, напрямую влияют на физико-механические характеристики пенопластов. В связи с этим особый интерес представляет изучение влияния природы реакционноспособных компонентов смеси на состав и структуру пенопласта.

Известно, что при создании современных сшитых пенопластов на основе ПВХ в качестве реакционноспособных мономеров используются различные ди- и полиизоцианаты, а в качестве сшивающих агентов – ангидриды карбоновых кислот [4]. На первой стадии процесса в достаточно жестких условиях (170°C) «заготовка» полимерной изоцианатной матрицы формируется за счет протекания целого ряда превращений: димеризации (реакция 1), тримеризации (реакция 2) исходных изоцианатов и реакции образования карбодимидов (реакция 3). Процесс вспенивания (расширения) полимерного композита проводится при умеренной температуре в присутствии паров воды, молекулы которой реагируют со свободными изоцианатными группами с образованием первичных аминов (реакция 4). Далее образовавшиеся аминогруппы могут взаимодействовать с изоцианатными с образованием фрагментов дизамещенной мочевины (реакция 5) и с карбоновыми кислотами (реакция 7), которые образуются в результате реакции гидролиза ангидридов (реакция 6).

Представленные на схемах 1–7 основные превращения достаточно хорошо изучены, и принято считать, что именно они участ-

вуют в формировании конечной структуры пенопласта и его физико-механических свойств [2, 3]. Однако в ряде публикаций обращается внимание на возможность взаимодействия изоцианатов с ангидридами, которое приводит к образованию пенопластов, содержащих в своем составе полиимидные фрагменты [5, 6]. Известно, что введение в полимерные цепи имидных фрагментов, например, сукцинимидных или фталимидных, способствуют увеличению их теплофизических характеристик (температур стеклования, течения, кристаллизации, деструкции), а также остаточных прочностных характеристик [7].



В данной работе изучено влияние природы и относительной концентрации изоцианатов на физико-механические и температурно-деформационные свойства полимер-полимерных пенопластов на основе ПВХ.

Экспериментальная часть

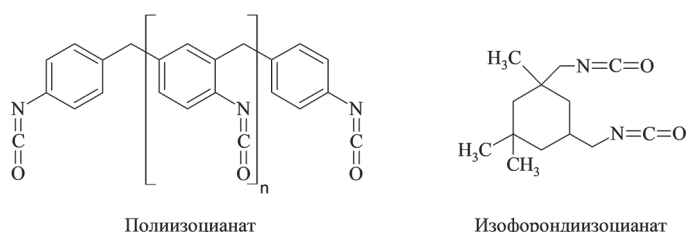


Рис. 1. Структурные формулы изоцианатов.

Поливинилхлорид 367 NF (ПВХ) ф. РусВинил, полиизоцианат Wannate PM-200 (ПИЦ), изофорондиизоцианат марки Desmodur I (ИФДИЦ), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), гексагидрофталевый ангидрид (ГТФА) и 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Загрузки ПИЦ и ИФДИЦ (масс. ч.) в различных опытах.

№ опыта	ПИЦ	ИФДИЦ
1	—	76,0
2	22,5	57,0
3	45,0	38,0
4	67,5	19,0
5	90,0	—

Получение пенопластов проводили в три стадии. На первой стадии готовили пластизол. Для этого в диссолювер загружали расчетное количество изоцианатов (табл. 1), добавляли 5 масс.ч. ИМТГФА, 5 масс.ч. ГТФА, 100 масс.ч. ПВХ и 8 масс.ч. АИБН. Полученную реакционную смесь перемешивали в реакторе в течение 5 мин. На второй стадии полученный пластизол помещали в пресс-форму, нагревали до 170°C и выдерживали в течение 15 мин при давлении 25 МПа. На третьей стадии полученный

эластичный форполимер подвергали термической обработке при 85°C и относительной влажности 35% в течение 24 часов.

Кажущуюся плотность вспененных сополимеров определяли в соответствии с ГОСТ 409-77.

Прочностные испытания образцов вспененных сополимеров проводились на разрывной машине Testometric M350-AT (Великобритания, силоизмерение – 1000 кгс) в соответствии с ГОСТ 17370-71 и ГОСТ 23206-78.

ИК-спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием (в случае анализа жидкостей вещества наносили на оптический кристалл из бромистого калия).

Температуры стеклования образцов полученного ПВХ-пенопласта определялись с помощью термомеханического анализа (ТМА). Использовался прибор динамического механического анализа ДМА 242 С фирмы NETZSCH (Германия). Измерения для образцов проводились в стандартном ТМА – режиме сжатия, диаметр пуансона 15 мм. Параметры испытания: статическая сила – 0,2 Н; динамическая сила – 6,0 Н; коэффициент пропорциональности 1,1; амплитуда 20 мкм; частота 0,1 Гц, нагрев со скоростью 2 К/мин. высота образца – 2,6–2,7 мм.

Микрофотографии пенопластов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi-S2500.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные по влиянию природы и концентрации изоцианатов на свойства пенопласта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики полученных ПВХ-пенопластов.

№ опыта*	Кажущаяся плотность, ρ (кг/м³)	Предел прочности при сжатии, σ (МПа)
1	42,5	0,34
2	47,0	0,50
3	53,0	0,60
4	58,5	0,76
5	62,7	0,87

*номера опытов соответствуют номерам опытов в таблице 1.

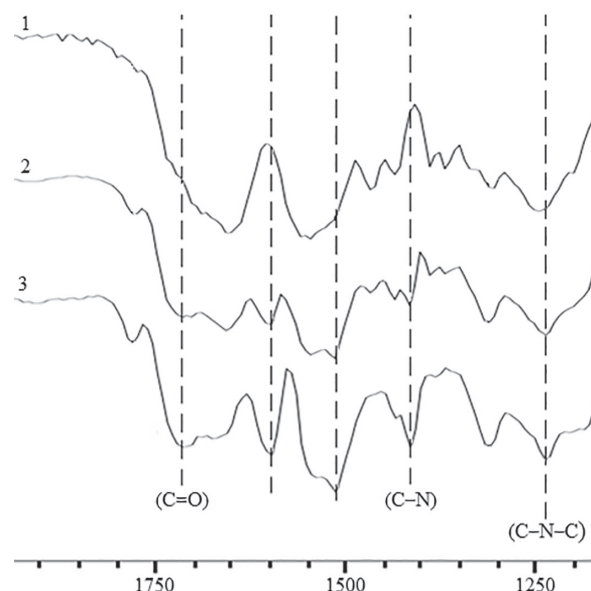


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПВХ-пенопласта с содержанием ПИЦ, %: 0 (1), 50 (2) и 100 (3).

Проведенные эксперименты показали, что применение как ароматического, так и алифатического изоцианатов приводит к формированию однородной вспененной структуры пенопласта. При этом данные, представленные в таблице 2, показывают заметный рост плотности и прочности пенопластов при увеличении доли ароматического изоцианата в составе полимера, что может быть связано с более высокой реакционной способностью ароматических изоцианатов по сравнению с алифатическими.

Для оценки влияния природы реакционноспособных изоцианатов на структуру получаемых пенопластов использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 2). Диапазоны полос поглощения характерных структурных фрагментов указаны в табл. 3.

Таблица 3. Структурные фрагменты в ИК-спектрах ПВХ-пенопластов.

Структурные фрагменты	Волновые числа, см ⁻¹	Литература
C–N–C имидной группы	1245 – 1225	[7]
C–N st имидных колец	~1411	[3, 5]
C=O st в имиде	1740 – 1670	[7, 8]
Валентные колебания ароматического кольца	1600 – 1575 1525 – 1475	[9]
C=O st (Амид I)	1680 – 1630 1700 – 1665	[9]
Составные частоты NH δ , C–N δ (Амид II)	1570 – 1515 1550 – 1510	[9]
NH δ , C–N ν (Амид III)	1300 – 1260	[9]
C=N st в имидах	1690 – 1480	[8, 9]

Анализ ИК-спектров полимеров, полученных на основе ПИЦ, ИФДИЦ или их смесей, показывает, что во всех спектрах присутствуют сигналы, характерные для всех трех образцов полимеров. Например, на спектрах хорошо видны полосы поглощений, относящихся к колебаниям связей C–N–C имидной группы (1245–1225 см⁻¹) и различным типам колебаний амидных групп (амид I-III).

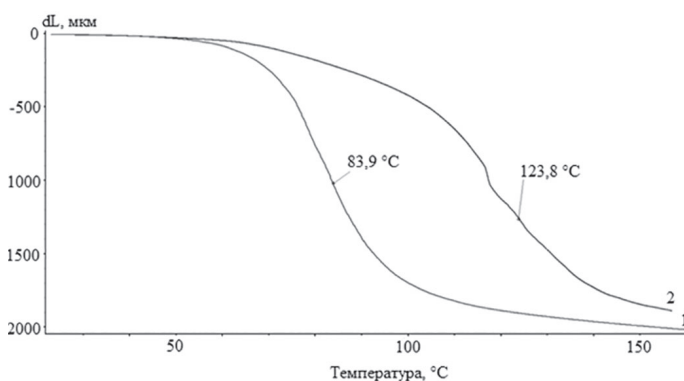
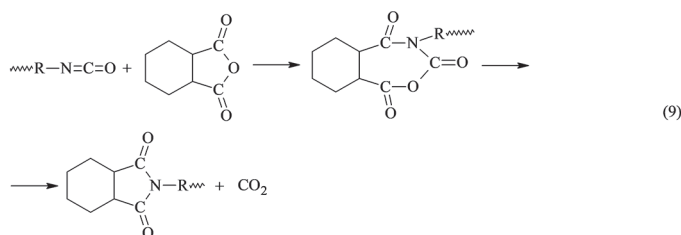
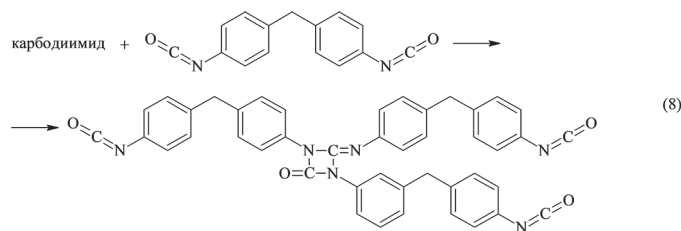


Рис. 3. Кривые ТМА образцов ПВХ-пенопластов, полученных на основе ИФЛИЦ (1) и ПИЦ (2).

Одновременно с этим при сравнении спектров, полученных при использовании только одного из изоцианатов (рис. 2, кривые 1 и 3), наблюдаются и заметные отличия. Так, в спектре полимера, полученного на основе ПИЦ, присутствуют валентные колебания ароматического кольца ($1600\text{--}1575$ и $1525\text{--}1475\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C–N связи имидных колец ($\sim 1411\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C=N связей иминов ($1690\text{--}1480\text{ см}^{-1}$) и валентные колебания C=O имидной группы ($1740\text{--}1670\text{ см}^{-1}$). Стоит отметить, что интенсивность перечисленных выше полос в ИК-спектрах пенопластов возрастает с увеличением содержания в них доли ароматического изоцианата. И если возрастание интенсивности сигналов ароматического кольца совершенно естественно, то появление (или возрастание интенсивности) других полос связано с протеканием реакций, характерных в большей степени для ароматических изоцианатов. Например, колебания C=N связей иминов ($1690\text{--}1480\text{ см}^{-1}$) указывают на то, что молекулы изоцианатов вступают в реакцию с карбодиимидами с образованием уретонимина (реакция 8). Полосы, относящиеся к валентным колебаниям C–N связи имидных колец ($\sim 1411\text{ см}^{-1}$), валентным колебаниям C=O имиды ($\sim 1714\text{ см}^{-1}$) и колебаниям C–N–C имидной группы ($1245\text{--}1225\text{ см}^{-1}$) указывают на протекание реакции между ароматическими изоцианатами и ангидридами с образованием имидных фрагментов (реакция 9).

Данные ИК-спектроскопии показывают, что формирование полимерной структуры пенопласта с участием ароматического изоцианата сопровождается образованием в полимерной матрице жестких сшитых фрагментов уретонинов и имидов.



Известно, что появление жестких имидных структур в полимерных материалах должно приводить к улучшению их температурно-деформационных свойств [7]. Методом ТМА были установлены температуры стеклования для материалов, полученных с использованием индивидуальных изоцианатов (рис. 3). Анализ показал, что материал на основе ароматического ПИЦ имеет более высокую температуру стеклования (123,8°C) по сравнению с материалом на основе циклоалифатического ИФДИЦ (83,9°C). Эти данные также показывают, что применение ароматических изоцианатов может приводить к образованию более разветвленной структуры полимера с содержанием жестких циклических фрагментов, что заметным образом влияет на физико-механические свойства ПВХ-пенопластов с интегрированной полиизоцианатной матрицей.

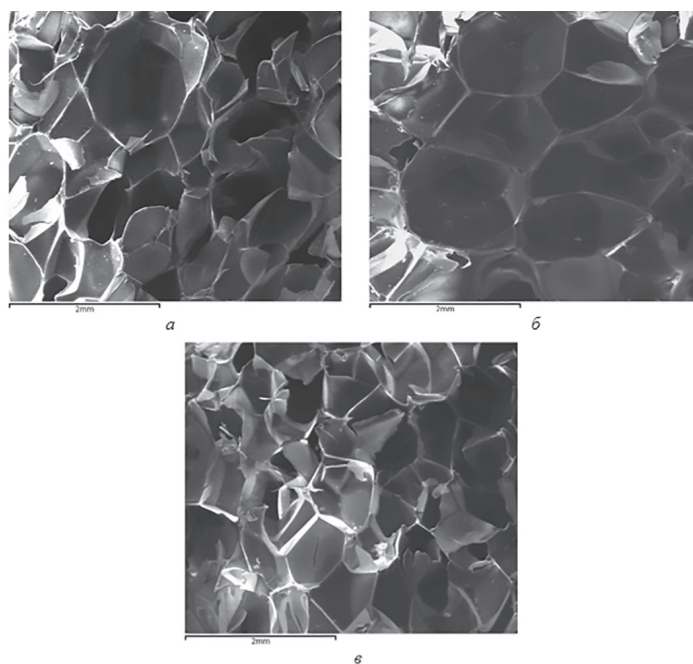


Рис. 4. Микрофотографии образцов ПВХ-пенопласта с содержанием ПИЦ, %: 0 (а), 50 (б) и 100 (в).

Для трех типов пенопластов на основе ПВХ и реакционно-способных изоцианатов различной природы были получены микрофотографии их поверхностей. Снимки, представленные на рис. 4, получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все пенопласты обладают закрытоячеистой структурой с довольно крупными размерами ячеек, которые составляют около 1350 мкм (рис. 4, а), 1250 мкм (рис. 4, б) и 980 мкм (рис. 4, в). У пенопластов, синтезированных на основе ПИЦ (рис. 4, в), размер ячеек заметно меньше, чем у пенопластов, синтезированных с использованием ИФДИЦ (рис. 4, а, б). Такое уменьшение размера ячеек может быть связано с меньшей вязкостью пластизоля, полученного на основе ИФДИЦ. Естественно, что такой пенопласт с большим числом ребер жесткости на единицу объема показал лучшие физико-механические характеристики (см. табл. 1).

Заключение

Определена возможность получения жестких сшитых материалов на основе ПВХ с использованием реакционноспособных ароматических и алифатических изоцианатов и ангидридов, образующих имидсодержащую полимерную матрицу.

Показано, что увеличение доли ароматического изоцианата в реакционной смеси приводит к росту физико-механических и температурно-деформационных показателей полимера.

Полная замена в полимерной матрице алифатического изоцианата ИФДИЦ на ароматический ПИЦ приводит к росту температуры стеклования пенопласта почти на 50% (с 83,9 до 123,8°C).

Литература

1. Jiang Z., Yao K., Du Z., Xue J., Tang T., Liu W. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix. *Composites Science and Technology*, 2014, 97, 74–80.
2. Shi A., Zhang G., Pan H., Ma Z., Zhao C. Preparation and Properties of Rigid Cross-linked PVC Foam. *Advanced Materials Research*, 2011, 311–313, 1056–1060.
3. Jiang Z., Du Z., Xue J., Liu W., Li M., Tang T. Hierarchical structure and properties of rigid PVC foam crosslinked by the reaction between anhydride and diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135, 46141–46148.
4. Патент ЕА017167В1 Состав для получения ячеистого вспененного полимерного продукта на основе поливинилхлорида, ячеистый вспененный полимерный продукт и способ его получения (варианты) / Лаури Л., Анг С. Шехьи, Стигссон Я., Й. Кристиан, Брессан Р.; опубл. 30.10.2012.
5. Yu F., Wang K., Liu X-Y., Zhan M-S. Preparation and Properties of Rigid Polyimide Foams Derived from Dianhydride and Isocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 127, 5075–5081.
6. Ивашевский В.Б. Разработка и исследование полиимидных и полиимидсодержащих пенопластов, получаемых по реакции ангидридов с изоцианатами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Владимир, 1990. – 22 с.
7. Корниенко П.В., Шишин К.В., Горелов Ю.П., Кузнецова А.В., Червякова Г.Н., Хохлова Т.А. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет) акриловой кислоты. *Пластические массы*. – 2013. – №6. – С. 14–18.
8. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

Синтез и свойства маслonaполненного поликапроамида

Synthesis and properties of oil-filled polycaproamide

A.P. ШЕКАЕВА, P.P. СПИРИДОНОВА

A.R. SHEKAYEVA, R.R. SPIRIDONOVA

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

alishek98@mail.ru

В работе исследовано влияние антифрикционных добавок на процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама и на свойства синтезированных образцов. В качестве антифрикционных добавок использовались моторное масло, вакуумное масло, смазочное бытовое масло и полиметилсилоксановая жидкость. Показано, что введение антифрикционных добавок на стадии синтеза маслonaполненного поликапроамида способствует снижению скорости анионной полимеризации ϵ -капролактама. Также изучено влияние масел на комплекс физико-механических, термических и эксплуатационных свойств. Установлено, что использование масел на стадии синтеза способствует снижению коэффициента трения образцов по сравнению с контрольным образцом. Наилучший эффект наблюдается при использовании 5–7 масс.% нефтяных масел (снижение по сравнению с контрольным образцом на 50–66%). Также снижается водопоглощение образцов маслonaполненного поликапроамида, содержащих нефтяные масла (на 37% по сравнению с контрольным образцом). Вместе с тем наблюдается ухудшение физико-механических свойств и увеличение масло- и бензопоглощения.

Ключевые слова: ϵ -капролактam, анионная полимеризация, скорость, антифрикционные добавки, маслonaполненный поликапроамид, коэффициент трения

The effect of antifriction additives on the process of ϵ -caprolactam anionic polymerization and on the properties of the synthesized samples has been studied. Motor oil, vacuum oil, household lubricating oil and polymethylsiloxane fluid were used as antifriction additives. It has been shown that the introduction of antifriction additives at the stage of synthesis of oil-filled polycaproamide reduces the rate of anionic polymerization of ϵ -caprolactam. The influence of oils on the complex of physico-mechanical, thermal and operational properties has also been studied. It was found that the use of oils at the synthesis stage helps to reduce the coefficient of friction of the samples compared with the control sample. The best effect is observed when using 5–7 wt.% of petroleum oils (a decrease of 50–66% compared to the control sample). The water absorption of oil-filled polycaproamide samples containing petroleum oils is also reduced (by 37% compared to the control sample). At the same time, there is a deterioration in the physical and mechanical properties and an increase in oil and petrol absorption.

Keywords: ϵ -caprolactam, anionic polymerization, polymerization rate, antifriction additives, oil-filled polycaproamide, coefficient of friction

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-20-24

Введение

Одной из причин выхода из строя машин является износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием сил трения. Поэтому повышение надежности и долговечности машин является одной из проблем машиностроения. Полимерные композиционные материалы показали свою эффективность для повышения износостойкости машин.

Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения относятся к числу наиболее перспективных материалов для металлополимерных трибосистем. Применение антифрикционных самосмазывающихся полимерных композиционных материалов в узлах трения машин позволяет значительно повысить надежность и долговечность технических систем при одновременном снижении энергозатрат на их изготовление [1, 2]. Композиционный полимерный материал, работающий в паре трения с металлом, должен обладать высокими показателями теплопроводности и термостойкости, жесткости и механической прочности. Композит должен быть устойчив к воздействию влаги, а также способен образовывать устойчивые пленки из продуктов износа с низким коэффициентом трения и высокой адгезией поверхности композита к таким пленкам. Эти обстоятельства обуславливают актуальность задачи создания новых полимерных композитов с более высокими физико-механическими и триботехническими свойствами. Названная задача, как правило, решается различными методами структурной модификации полимерной матрицы. Положительный эффект при наполнении полимеров обусловлен изменением ха-

рактера межмолекулярных связей в полимере, формированием оптимальной модифицированной структуры композиционного материала [3–6].

Большое практическое значение имеет применение в качестве антифрикционного материала полиамидов. Они находят широкое применение при ремонте и модернизации машин в различных отраслях промышленности как конструкционный материал с высокими антифрикционными свойствами [7].

Несмотря на то, что поликапроамид (ПКА) сам по себе является антифрикционным материалом, дальнейшее улучшение его антифрикционных свойств является важным направлением.

Поэтому цель данной работы заключалась в синтезе ПКА в присутствии масел, а также в изучении их влияния на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) и свойства полученных образцов.

Анализ литературы показал, что исследования в области модификации ПКА с целью улучшения его антифрикционных свойств являются актуальными [8–13]. Направленное модифицирование и управление структурой поверхностных слоев композитов позволяет разработать материал с комплексом свойств, предназначенных для конкретного узла трения. В качестве модификаторов наиболее широко используются неорганические соединения, такие как графит [8], оксиды металлов [9], порошкообразный фторопласт, мелкодисперсное углеродное волокно [10] и т.д. С целью улучшения антифрикционных характеристик ПКА также могут быть использованы вещества, способные одновременно быть плас-

тификаторами для полиамида и образовывать смазочные пленки на поверхностях трения «полимер – металл». К таким веществам относятся высшие жирные кислоты (олеиновая, стеариновая, рицинолевая) [11], масла, их содержащие (хлопковое, маисовое, касторовое) [12], а также спирты, эфиры и другие соединения, имеющие дифильное строение (полярная группа и длинная углеводная цепь) [13].

Экспериментальная часть Характеристика исходных соединений

В качестве основного мономера был выбран ϵ -КЛ (ПАО «КуйбышевАзот», Россия). В качестве катализатора в работе использовался Bruggolen C10 (Brüggemann, Германия), представляющий собой продукт взаимодействия металлического натрия с ϵ -капролактамом со следующими свойствами: молекулярная масса 190 г/моль, температура плавления 72°C. В качестве активатора использовался промышленный активатор Bruggolen C20P – гексаметилен-1,6-дикарбамоилкапролактан (Brüggemann, Германия), который представляет собой 17%-ный блокированный диизоцианат в ϵ -КЛ. В данной работе в качестве антифрикционных добавок было предложено использовать следующие масла и технические жидкости: моторное масло (МтМ), вакуумное масло (ВМ), смазочное бытовое масло (СМБ), полиметилсилоксановая жидкость (ПМС). Технические характеристики антифрикционных добавок представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики антифрикционных добавок.

Наименование показателя	МтМ	ВМ	СМБ	ПМС
Кинематическая вязкость при 40°C, м ² /с	79,1	53	32	95
Плотность при 15°C, г/см ³	0,840	0,908	0,890	0,966
Температура вспышки, °C	242	205	200	305

Методика синтеза поликапроамида

Расчетное количество предварительно высушенного ϵ -КЛ одновременно с катализатором Bruggolen C10 загружали в круглодонную колбу, в которой проводилась сама реакция. Смесь ϵ -КЛ и катализатора расплавляли при температуре 100°C, после чего температуру поднимали до 180°C, добавляя расчетное количество активатора и определенной добавки. Реакция проводилась при постоянном перемешивании в инертной среде азота. В ходе процесса из реакционной массы через определенные промежутки времени отбирались пробы. Определенное количество полученных проб экстрагировали в ацетоне, сушили, взвешивали, определяли выход и анализировали. Выход полимера определяли методом гравиметрического анализа.

Методы анализа

Термомеханический анализ. Термограммы образцов маслonaполненного ПКА снимались на приборе TMA 402F фирмы Netzsch (Германия) при постоянной нагрузке 1 Н. Образцы подвергали нагреванию в интервале от 30 до 250°C со скоростью 5°C/мин.

Дифференциально-термический и термогравиметрический методы анализа использовались для оценки термических характеристик исходного образца и образцов маслonaполненного ПКА. Термограммы образцов снимались на ТГА, ДТА анализаторе STA6000 (США) при скорости нагрева 3°C/мин до 500°C.

Физико-механические характеристики определялись на разрывной машине Inspectmini (Германия) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Скорость движения зажимов разрывной машины составляла 100 мм/мин.

Для определения статического коэффициента трения образцов маслonaполненного ПКА был использован прибор MXD-02 фирмы Labthink (Китай) в соответствии с ГОСТ 27492-87. Скорость движения салазки составляла 150 мм/мин, масса блока скольжения 200 г.

Масло-, бензостойкость и водопоглощение определялись выдерживанием полученных образцов в моторном масле, бензине и дистиллированной воде в течение 7 суток.

Обсуждение результатов

Использованные в работе масла можно разделить на две группы: неполярные (МтМ, ВМ, СМБ) и полярные (ПМС).

Одним из основных способов получения ПКА является анионная полимеризация ϵ -КЛ, которая позволяет избежать дополнительной стадии переработки полимера и открывает возможность формования изделий из полиамида с помощью RIM-процесса. Однако анионная полимеризация является чувствительной к различным примесям, которые способны не просто замедлить процесс, а полностью прекратить его, вследствие чего получить высокомолекулярный полимер не удастся.

Поскольку выбранные масла будут вводиться на стадии синтеза ПКА при температуре 180°C, необходимо изучить их поведение при данной температуре. ДТА- и ТГА-анализы показывают, что выбранные масла сохраняют свою термическую стабильность при температуре синтеза ПКА (рис. 1) и могут быть использованы в качестве добавок при синтезе маслonaполненного ПКА.

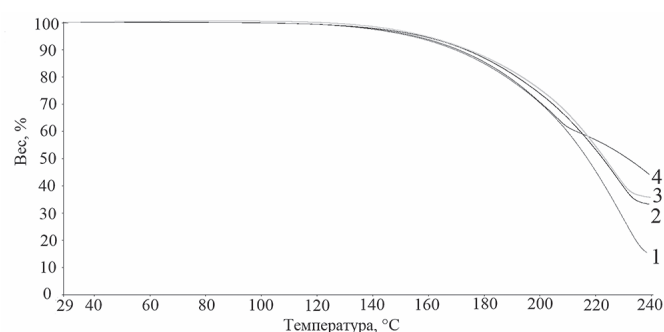


Рис. 1. ДТА- и ТГА-кривые масел: 1) МтМ, 2) ВМ, 3) СМБ, 4) ПМС.

Изучение влияния добавок на ход процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ является важным аспектом и представляет практический интерес (рис. 2–5).

Проведение экспериментов по синтезу маслonaполненного ПКА в присутствии в качестве добавок масел показало, что активированная анионная полимеризация ϵ -КЛ протекает с высокой скоростью с образованием в течение нескольких минут твердого кристаллического полимера.

На рис. 2 приведены кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -КЛ, полученные при различных концентрациях МтМ.

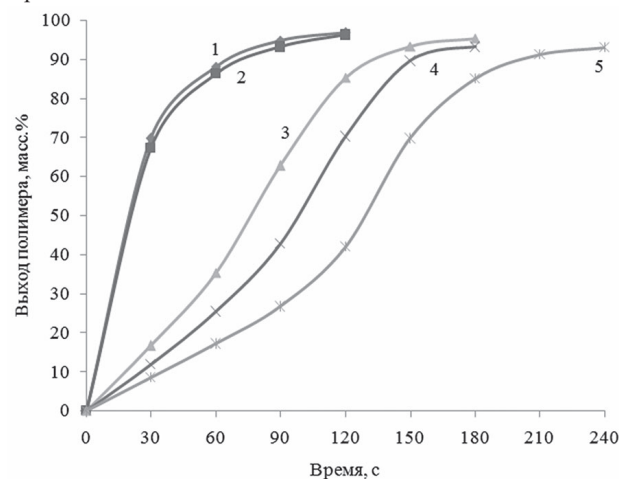


Рис. 2. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии различных концентраций МтМ: 1 – 0 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%

Видно, что характер кривых зависит от концентрации МтМ. Для контрольного образца, а также для образца, содержащего 1 масс.% МтМ, кривая скорости имеет два участка: первый участок соответствует полимеризации в начальный момент времени, второй участок – при достижении высоких степеней конверсии. Полимеризация начинается с максимальной скоростью, которая затем с ростом конверсии уменьшается. Подобная ситуация может быть объяснена переходом реакции полимеризации из кинетической в диффузионную область. По всей вероятности, на глубоких стадиях превращения (0,7–0,8) из-за повышения вязкости в аморфной части полимера реакция роста цепи лимитируется, что связано, в первую очередь, с уменьшением подвижности ионов, а, следовательно, и скорость процесса уменьшается.

Увеличение концентрации МтМ в образцах до 3 масс.% и выше приводит к замедлению процесса. Кинетические кривые при этом имеют S-образный характер и могут быть поделены на три участка: 1 – соответствует стадии иницирования, 2 – рост полимерной цепи, 3 – проявление гелевого эффекта.

Увеличение концентрации МтМ приводит к снижению скорости процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ на стадии иницирования, при этом продолжительность данной стадии увеличивается. Причиной снижения скорости процесса является ограниченная подвижность ионов, а также ограниченная подвижность молекул мономера за счет не только повышения вязкости, но и проявления большего стерического фактора. На стадии роста полимерной цепи наблюдается обратная зависимость. С увеличением содержания МтМ в реакционной смеси скорость процесса на стадии роста цепи увеличивается, продолжительность при этом не изменяется. На стадии, когда достигнута максимальная конверсия, зависимости скорости процесса от концентрации МтМ не наблюдается.

Следует отметить, что увеличение концентрации МтМ в образцах ПКА практически не влияет на величину максимальной конверсии, которая составляет 96–99%.

Так же, как и для МтМ, процесс анионной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии ВМ протекает с высокой скоростью с образованием в течение нескольких минут твердого кристаллического полимера. Следует отметить, что индукционный период не наблюдается, т.е. скорость образования активных центров выше скорости роста цепи.

Введение ВМ снижает скорость анионной полимеризации ϵ -КЛ, чем выше содержание ВМ, тем ниже скорость процесса (рис. 3).

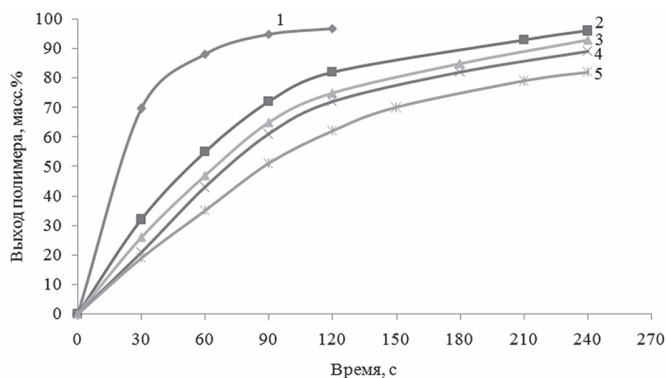


Рис. 3. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии различных концентраций ВМ: 1 – 0 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%

Введение ВМ вне зависимости от концентрации снижает скорость процесса на обеих стадиях, увеличивая при этом продолжительность первой стадии.

Подобная зависимость наблюдается и для СБМ. По сравнению с ВМ, введение СБМ оказывает меньшее влияние на скорость процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ на обеих стадиях (рис. 4).

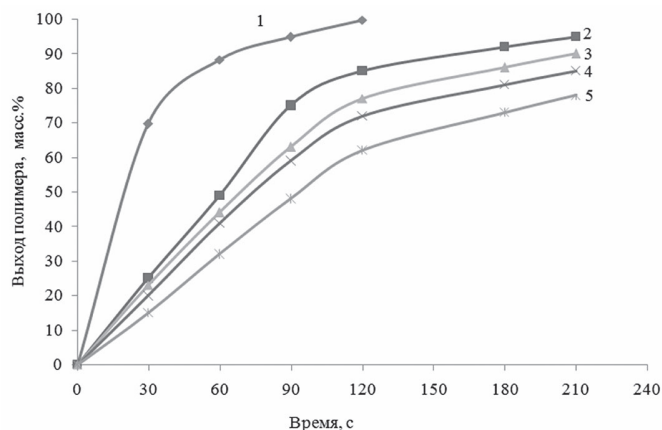


Рис. 4. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии различных концентраций СБМ: 1 – 0 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%

Введение ПМС также приводит к снижению скорости процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ, однако характер кинетических кривых не изменяется (рис. 5). С увеличением концентрации ПМС

его влияние на процесс анионной полимеризации ϵ -КЛ проявляется сильнее. Чем выше концентрация ПМС, тем ниже скорость процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ. Это связано с наличием в молекуле ПМС подвижного атома водорода, который участвует в конкурирующих реакциях с активными центрами, препятствуя тем самым достижению высоких степеней конверсии. Введение ПМС оказывает влияние и на продолжительность процесса, увеличивая время достижения высоких степеней конверсии.

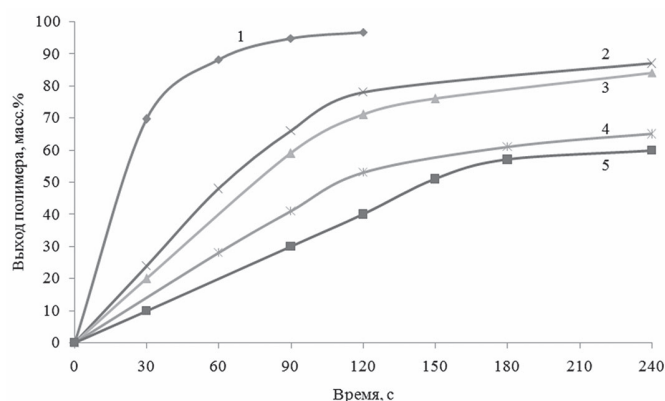


Рис. 5. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии различных концентраций ПМС: 1 – 0 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%

Таким образом, изучение кинетики процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ в присутствии МтМ, ВМ, СБМ и ПМС позволило установить, что введение смазывающих материалов на стадии синтеза снижает скорость анионной полимеризации ϵ -КЛ, увеличивает продолжительность процесса. При этом наблюдается прямая зависимость от концентрации добавки – с увеличением содержания смазочного агента в образце скорость процесса анионной полимеризации ϵ -КЛ уменьшается.

Основной целью введения антифрикционных добавок являлось изучение влияния выбранных масел на коэффициент трения.

Принцип действия масел может быть описан следующим образом. Поскольку ПКА является полярным полимером, он несовместим с неполярными маслами. Данный факт исключает проникание молекул масел в полимерную сетку и набухание полимерной матрицы, т.е. молекулы масла должны находиться в аморфной области или на границе раздела фаз. С течением времени масла будут вытесняться из объема полимера, образуя на поверхности трения масляную пленку, способствующую снижению коэффициента трения.

При использовании полярной ПМС должно проявляться взаимодействие с полимерной матрицей за счет водородных связей. Однако наличие в молекуле ПМС подвижного атома водорода препятствует анионной полимеризации ϵ -КЛ, и получить высокомолекулярный ПКА становится затруднительным.

Результаты измерения коэффициентов трения образцов маслосодержащего ПКА представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, введение антифрикционных добавок приводит к снижению коэффициента трения по сравнению с контрольным образцом. Вне зависимости от типа антифрикционной добавки увеличение концентрации масла приводит к снижению коэффициента трения, что объясняется увеличением толщины слоя масел на поверхности образцов ПКА. Наибольший положительный эффект наблюдается при введении в реакционную систему 7 масс.% МтМ.

Введение масел также оказывает влияние на термические свойства образцов маслосодержащего ПКА (таблица 2).

Как видно из таблицы 2, введение смазывающих материалов оказывает влияние как на температуру деструкции, так и на температуру плавления. В случае использования МтМ, ВМ и СБМ температура деструкции остается на уровне контрольного образца. Следует отметить, что для образца ПКА, содержащего 5 масс.% МтМ, наблюдается смещение температуры начала деструкции в область более высоких температур по сравнению с контрольным образцом. Увеличение температуры начала деструкции ПКА, содержащего МтМ в концентрации 5 масс.%, вероятно, связано с достижением оптимальной концентрации стабилизаторов, содержащихся в масле и способствующих перехватыванию образующихся при разрушении ПКА радикалов.

Таблица 2. Коэффициент трения и термические характеристики образцов маслonaполненного ПКА (C – концентрация добавки, $T_{1\%}$ – температура начала деструкции, $T_{н.пл.}$ – температура начала плавления, $T_{пл.}^0$ – равновесная температура плавления, μ – коэффициент трения).

Добавка	C , масс.%	$T_{1\%}$, °C	$T_{н.пл.}$, °C	$T_{пл.}^0$, °C	μ
–	–	304	210	217	0,302
МтМ	1	305	212	215	0,244
	3	308	211	214	0,204
	5	378	209	214	0,146
	7	315	206	213	0,102
ВМ	1	306	205	216	0,241
	3	304	205	215	0,177
	5	305	209	215	0,151
	7	304	209	215	0,104
СБМ	1	310	203	217	0,250
	3	308	210	217	0,133
	5	307	205	216	0,109
	7	314	211	216	0,107
ПМС	1	297	209	216	0,216
	3	279	209	216	0,204
	5	294	–	–	0,192
	7	289	–	–	0,138

ПМС оказывает негативное влияние на термостойкость образцов по сравнению с предыдущими добавками (таблица 2). При введении ПМС проявляется более отчетливый ступенчатый характер деструкции образцов ПКА (рис. 6).

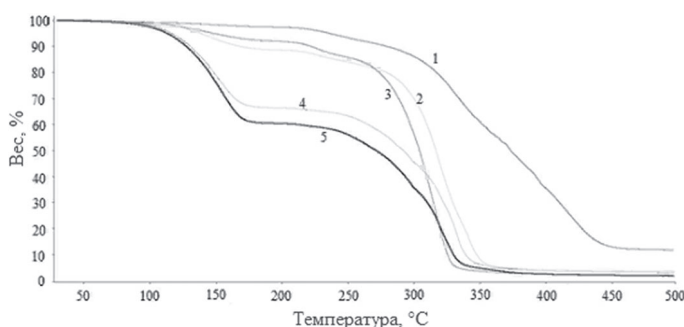


Рис. 6. ТГА-кривые образцов ПКА, содержащих ПМС в концентрациях: 1 – 0 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%.

При содержании в образцах ПКА 5 и 7 масс.% ПМС – 33 и 39% образца соответственно подвергаются первичной деструкции, что объясняется наличием большого количества непрореагировавшего ϵ -КЛ. Образующиеся при деструкции радикалы могут вызвать преждевременное разрушение непосредственно полимерной матрицы, вследствие чего наблюдается снижение температуры деструкции образцов по сравнению с контрольным образцом. Для образцов ПКА, содержащих 1 и 3 масс.% ПМС, наблюдается незначительное понижение температуры плавления. Для образцов, содержащих 5 и 7 масс.% ПМС, определить истинные температуры плавления не представляется возможным, поскольку процесс плавления накладывается на процесс разрушения.

Введение масел оказывает влияние также на твердость, водопоглощение, масло- и бензостойкость образцов (таблица 3).

Как видно из таблицы 3, введение добавок способствует снижению твердости образцов ПКА. Причем для МтМ, ВМ и СБМ значения твердости находятся на одном уровне и не зависят от концентрации масла. Наименьшие значения твердости характерны для образцов ПКА, содержащих ПМС, причем с увеличением концентрации добавки твердость снижается.

К недостаткам полиамидов относится некоторая гигроскопичность (особенно для капрона). Введение масел на стадии синтеза ПКА позволяет снизить водопоглощение образцов по сравнению с контрольным образцом. Это может быть объяснено образованием на поверхности образца ПКА масляной пленки, которая препятствует проникновению молекул воды в структуру полимера. Самые низкие значения водопоглощения характерны для образцов

ПКА, содержащих ВМ в концентрациях 5 и 7 масс.%. Для образцов ПКА, содержащих ПМС, объективно оценить водопоглощение невозможно, поскольку процесс поглощения воды, набухания (т.е. повышение массы) полимера и растворения ϵ -КЛ (снижение массы) протекают одновременно.

Таблица 3. Твердость по Шору (HSD), водопоглощение (ω_B), масло- (ω_M) и бензостойкость (ω_B) образцов ПКА, содержащих масла.

Добавка	C , масс.%	HSD, %	ω_B , %	ω_M , %	ω_B , %
–	–	77,7	3,93	5,75	2,44
МтМ	1	69,3	2,96	5,58	2,60
	3	70,3	2,73	6,18	2,79
	5	69,7	2,65	6,45	2,92
	7	69,3	2,46	6,82	3,04
ВМ	1	73,7	3,04	5,46	2,56
	3	69,7	2,59	6,01	2,63
	5	71,3	2,36	6,87	2,70
	7	69,3	2,29	7,01	2,81
СБМ	1	69,7	3,32	6,06	2,41
	3	70,3	3,07	6,52	2,49
	5	68,7	2,76	6,86	3,13
	7	70	2,43	6,98	3,29
ПМС	1	67,3	2,89	7,69	3,40
	3	59	2,36	7,72	3,45
	5	57,7	2,97	8,21	3,49
	7	54,5	2,73	8,83	3,56

Масло- и бензостойкость образцов маслonaполненного ПКА несколько ниже по сравнению с ненаполненным ПКА. Это может быть объяснено меньшим межмолекулярным взаимодействием в образцах полимера, содержащих масла. С увеличением концентрации масел значения масло- и бензостойкости снижаются. Наихудшее влияние на масло- и бензостойкость образцов оказывает ПМС.

Анализ физико-механических свойств синтезированных полимеров показал, что введение антифрикционных добавок вне зависимости от типа масла и его концентрации способствует снижению физико-механических свойств ПКА (таблица 4). С увеличением концентрации введенной добавки наблюдается снижение напряжения разрушения и относительного удлинения. Это объясняется различной природой и несовместимостью полимерной матрицы и нефтяных масел, вследствие чего происходит расслоение в объеме полимера, что приводит к снижению свойств ПКА. В случае использования ПМС снижение свойств объясняется содержанием в ПКА большого количества непрореагировавшего мономера.

Таблица 4. Физико-механические характеристики образцов ПКА, содержащих масла (σ_p – напряжение разрушения; $E(b)$ – модуль упругости; ϵ – относительное удлинение).

Добавка	Концентрация, масс.%	σ_p , МПа	$E(b)$, МПа	ϵ , %
–	–	60	574	277
МтМ	1	47	332	140
	3	39	330	123
	5	36	271	112
	7	29	184	169
ВМ	1	52	432	224
	3	44	343	144
	5	38	259	122
	7	35	274	227
СБМ	1	52	350	217
	3	45	296	215
	5	31	264	191
	7	25	318	165
ПМС	1	35	340	173
	3	26	354	138
	5	21	202	111
	7	18	248	115

Выводы

Изучено влияние масел на процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама и на свойства полученных образцов поликапроамида. Показано, что введение масел оказывает влияние на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама, способствуя снижению скорости процесса. Вне зависимости от типа масла и его концентрации наблюдается одинаковая зависимость – увеличение концентрации масла приводит к снижению скорости процесса.

Установлено, что введение масел оказывает влияние на весь комплекс свойств маслonaполненного поликапроамида. Несмотря на то, что при введении смазывающих агентов понижается коэффициент трения образцов, снижается водопоглощение, наблюдается ухудшение физико-механических свойств маслonaполненного поликапроамида.

Невысокая вязкость жидких смазочных материалов обуславливает затруднения при введении их в нужном количестве в полимер на стадии переработки в изделия. Кроме этого, возможны случаи отделения масла от расплава полимера, неравномерное его распределение в объеме. Поэтому перспективным направлением в синтезе маслonaполненного поликапроамида является использование пластичных смазочных материалов, состоящих из смеси минеральных и синтетических масел, стабилизированных мылами или другими загустителями, а также высокомолекулярных функционализированных масел, не содержащих гидроксильные группы, или полярных масел без подвижного атома водорода.

Литература

1. Бабаевский П.Г. Промышленные полимерные композиционные материалы / П.Г. Бабаевский. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
2. Богун В.С. Подшипники скольжения из антифрикционных углепластиков для центробежных насосов энергетических установок / В.С. Богун, В.Е. Бахарева, А.В. Анисимов // Вопросы материаловедения. – 2010. – №1. – с. 60–65.
3. Бабич Р. Наполнители для полимеров / Р. Бабич // Полимеры – деньги. – 2006. – №3. – с. 30–33.
4. Веттегрень В.И. Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита / В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Сулов // Журнал технической физики. – 2007. – №6. – с. 135–138.
5. Гольдаде В.А. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем / В.А. Гольдаде, В.А. Струк, С.С. Песецкий. – М.: Химия, 1993. – 240 с.
6. Кох-Татаренко В.С. Исследование антифрикционных свойств армированного полиамида / В.С. Кох-Татаренко, Н.Ф. Майникова, О.И. Кладовщикова, К.С. Пиминова, Ю.А. Шабалтас, Т.П. Кравченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – №10. – с. 46–48.
7. Бобровников Г.А. Применение синтетических материалов при ремонте и модернизации машин / Г.А. Бобровников. – Москва, Киев: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1963. – 166 с.
8. Сытар В.И. Самосмазывающиеся материалы на основе фенилона и коллоидных графитов / В.И. Сытар, И.А. Фомичев, А.И. Буря // Вопросы химии и химической технологии. – 1976. – Т. 44. – с. 69–71.
9. Горбунова Е.В. Кинетические особенности полимеризации капро- и додекалактама в присутствии окислов меди, ванадия, марганца, молибдена и кобальта / Е.В. Горбунова, Л.Г. Казарян, В.Д. Цветков, А.Е. Азриэль, Е.А. Рябов, Ю.С. Деев // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30, №2. – с. 342–348.
10. Прусс Б.Н. К вопросу об опорах скольжения на основе композиционных антифрикционных материалов / Б.Н. Прусс, А.Г. Башмаков, М.В. Швыряев // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2012. – №15. – с. 118–126.
11. Дерлугян П.Д. Процесс получения композиционного самосмазывающегося материала «Маслянит-ГМ» методом химического конструирования / П.Д. Дерлугян, В.А. Левинцев // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2014. – №2. – с. 9–15.
12. Конструкционные материалы на основе полиамида 6. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://mpri.org.by/departments/dep5/developments/dep5-polyamide.html>
13. Дерлугян Ф.П. Обоснование процесса получения композиционных антифрикционных самосмазывающихся материалов с заданными техническими характеристиками методом химического наноконструирования / Ф.П. Дерлугян, И.Н. Щербаков // Инженерный вестник Дона. – 2010. – Т. 4, №14. – с. 389–407.

Присадка на основе высших алкилакрилатов и N-(дибутиламинометил)метакриламида для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций

Additive based on higher alkyl acrylates and N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide to improve the dewaxing efficiency of oil fractions

И.Р. АРИФУЛЛИН¹, Д.М. КАМОРИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹, М.В. САВИНОВА¹, А.А. МОЙКИН³

I.R. ARIFULLIN¹, D.M. KAMORIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹, M.V. SAVINOVA¹, A.A. MOIKIN³

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

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³ ООО НПП «Квалитет», Москва, Россия

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

² N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

³ NPP Qualitet LLC, Moscow, Russia

kazantsev@dpgntu.ru

Показано, что введение звеньев азотсодержащего мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида в состав полимеров высших алкилакрилатов повышает их эффективность в процессе низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов различного состава

Ключевые слова: N-(дибутиламинометил)метакриламид, полиалкил(мет)акрилаты, добавки, масляные фракции, растворная низкотемпературная депарафинизация, скорость фильтрования, выход депарафинированного масла

It is shown that the introduction of nitrogen-containing monomer units, N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide, into the composition of polymers of higher alkyl acrylates increases their efficiency in the process of low-temperature solution dewaxing of oil raffinates of various compositions.

Keywords: N-(dialkylaminomethyl)methacrylamide, polyalkyl(meth)acrylates, additives, oil fractions, low-temperature solution dewaxing, filtration rate, yield of dewaxed oil

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-25-27

Введение

Процесс депарафинизации масляных рафинатов направлен на получение масел с низкой температурой застывания за счет удаления из них высокоплавких парафиновых углеводородов [1, 2]. Широкое применение при производстве товарных масел получила низкотемпературная экстрактивная депарафинизация, которая осуществляется в смешанных растворителях (как правило, кетон-толуол) при низких температурах (от минус 10 до минус 65°C) [2]. Известно, что проведение депарафинизации в присутствии полимерных присадок позволяет улучшать основные технологические параметры данного процесса – выход депарафинированного масла, скорость фильтрования и содержание остаточного масла в парафине (гаче) [3, 4]. Часто такие добавки называют модификаторами структуры кристаллов парафинов, поскольку они выступают в качестве центров кристаллизации, сокращаясь с молекулами *n*-парафинов [5, 6].

Наиболее широкое применение в качестве присадок для депарафинизации масляных рафинатов получили высшие полиалкил(мет)акрилаты с длиной алкильных групп C₁₆ и выше [4, 7, 8]. В недавних работах [7, 9] показано, что введение в состав полимеров азотсодержащих звеньев (2-(диметиламино)этилметакрилата, N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида) позволяет дополнительно повысить их эффективность при низкотемпературной растворной депарафинизации.

Целью данной работы было исследование влияния введения звеньев нового азотсодержащего мономера (N-(дибутиламинометил)метакриламида) в состав полимеров высших алкилакрилатов на их эффективность в качестве присадок для процесса депарафинизации масляных рафинатов различного состава и вязкости.

Экспериментальная часть

В работе применялся N-(дибутиламинометил)метакриламид (ДБАММА), синтезированный с выходом 96% по реакции Манниха

взаимодействием формальдегида (формалин технический, 37%-ный водный раствор), ди-*n*-бутиламина (Sigma-Aldrich) и метакриламида (Sigma-Aldrich) по методике [10]. Высшие алкилакрилаты с алкильными группами C_{16–20} (АА C_{16–20}) были синтезированы этерификацией акриловой кислоты высшими жирными спиртами марки Nafol 1620 (фирма Sasol). Начальный избыток акриловой кислоты по отношению к ВЖС составлял 3% (масс.). В качестве катализатора применялась *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК) в количестве 1% (масс.), для предотвращения реакции полимеризации – гидрохинон (0,2% масс.). Этерификацию проводили при температуре 120–130°C в присутствии 30% (масс.) толуола. Образующаяся в ходе синтеза вода отгонялась из реакционной смеси в виде азеотропа с толуолом. Конверсию мономеров определяли с помощью метода газовой хроматографии (ГЖХ) на приборе «Хромос ГХ-1000», оснащенный колонкой VB-1701 длиной 30 м, диаметром 0,32 мм. Далее проводили нейтрализацию толуольного раствора алкилакрилата (эфиризата). Нейтрализацию проводили при температуре 40–60°C с помощью 5–7%-ного водного раствора NaOH при постоянном перемешивании реакционной массы. Отделенный от водного слоя эфиризат, представляющий собой смесь алкилакрилатов, использовали для получения присадок. Сополимеризацию проводили в среде толуола при температуре 70–90°C в присутствии 0,5% мол. АИБН. Общая начальная концентрация мономеров в растворе составляла 50% масс., количество ДБАММА варьировалось в диапазоне 8–29% мол. Перед проведением полимеризации реакционную смесь продували азотом в течение 30 минут. Инициатор загружался в виде толуольного раствора тремя порциями с интервалом в 1 ч. Продолжительность процесса составляла 4–6 ч. Конверсия мономеров, определенная методами газовой и жидкостной хроматографии, при синтезе присадок составляла не менее 95%. По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров. Молекулярно-массовые характеристики

синтезированных полимеров определялись методом гелепроникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301» с рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя последовательными эксклюзионными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от $5 \cdot 10^3$ до 106), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистирольным стандартам. Для сравнительных испытаний, кроме синтезированных образцов сополимеров, использовалась поли(мет)акрилатная присадка Viscoplex 9-303 (производства компании Evonik), которая широко применяется за рубежом для интенсификации процесса депарафинизации масляных фракций.

Тестовые испытания эффективности полимерных присадок проводились на масляных рафинатах различного состава и вязкости. Состав масляных рафинатов определяли на хроматографе «ГРАДИЕНТ-М». Кинематические вязкости рафинатов определяли в стеклянных вискозиметрах «ВПЖ-2» по ГОСТ 33-2016. Обозначения и показатели использованных рафинатов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначения и показатели рафинатов, использованных для проведения испытаний.

Масляный рафинат	Показатели исходного масла					
	v_{40} , мм ² /с	v_{100} , мм ² /с	nП*, %	ΣАУ**, %	ТА***, %	Смолы****, %
МР-I	24,61	4,82	86,9	12,7	2,5	0,4
МР-II	–	7,94	85,5	9,3	3,3	0,5
МР-III	–	23,89	59,1	38,7	9,5	2,2

* Содержание нормальных парафинов.

** Содержание суммы ароматических углеводородов.

*** Содержание тяжелых ароматических углеводородов.

**** Асфальтены отсутствовали во всех рафинах.

Оценку эффективности присадок для депарафинизации масляных рафинатов проводили на лабораторной установке, состоящей из металлической воронки, фильтрующего элемента и рубашки для термостатирования при заданной температуре, поддерживаемой за счет циркуляции хладагента. Фильтрующий элемент представлял собой металлическую сетку, на которую укладывалась фильтровальная бумага.

Смесь масляной фракции (50 г) и растворителя (200 г, смесь метилэтилкетона и толуола в массовом соотношении 1:1) нагревали до температуры 70°C при перемешивании, затем раствор переливали в воронку, охлажденную до плюс 10°C, и охлаждали до температуры кристаллизации (минус 20°C) со скоростью 2–3°C/мин при постоянном перемешивании. После термостатирования при данной температуре в течение 30 минут полученную суспензию фильтровали под вакуумом (0,6–0,7 кгс/см²). Для характеристики скорости фильтрации замеряли время накопления 100 мл фильтрата (τ_f , с). Из полученного фильтрата удаляли растворитель с помощью роторно-пленочного испарителя, оставшееся депарафинизованное масло, а также выделенный при фильтрации парафиновый осадок (гач) анализировали.

Выход депарафинизованного масла рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{m_{\text{деп}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{деп}}$ – масса депарафинизованного масла, г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного масла, г.

Анализ полученного парафинового гача проводился после его сушки при температуре 50–70°C в вакууме до постоянного веса. Содержание масла в гаче определяли, растворяя его при нагревании в метилэтилкетоне (15 мл на 1 г гача), с последующей кристаллизацией при температуре минус 32°C. Содержание остаточного масла в гаче (M_r , % масс.) вычисляли по формуле:

$$M_r = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \quad (2)$$

где m_1 – масса полученного масла, г; m – масса исходного гача, г.

Для определения температуры застывания нефтяных масел использовался прибор «Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) SX-800».

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены обозначения, составы и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов сополимеров высших алкилакрилатов, содержащих различное количество звеньев ДБАММА (от 8 до 29%), а на рис. 1 – их структурная формула.

Таблица 2. Обозначения и характеристики синтезированных присадок.

Обозначение	Состав присадки	Mw	Mn
П-I	АА С16-20 – ДБАММА (71:29 мол.)	30550	14800
П-II	АА С16-20 – ДБАММА (85:15 мол.)	31500	14200
П-III	АА С16-20 – ДБАММА (92:8 мол.)	44100	18100

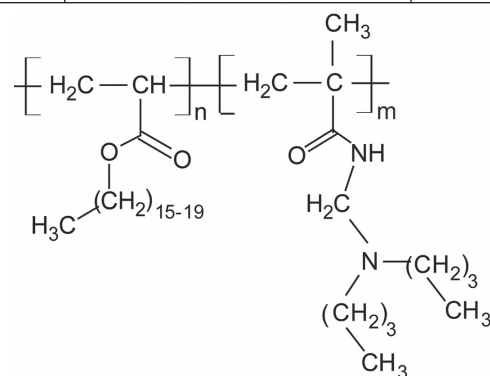


Рис. 1. Структурная формула сополимера АА-ДБАММА.

Влияние введения добавок на депарафинизацию масляных фракций оценивалось с использованием следующих наиболее важных критериев:

- скорость процесса фильтрации полученной при охлаждении суспензии;
- выход депарафинизованного масла;
- остаточное содержание масла в парафине (M_r).

Оценку эффективности синтезированных присадок проводили на трех видах масляных рафинатов с различным составом. На рис. 2 приведены примеры ГЖХ-хроматограмм и фракционный состав n-парафинов.

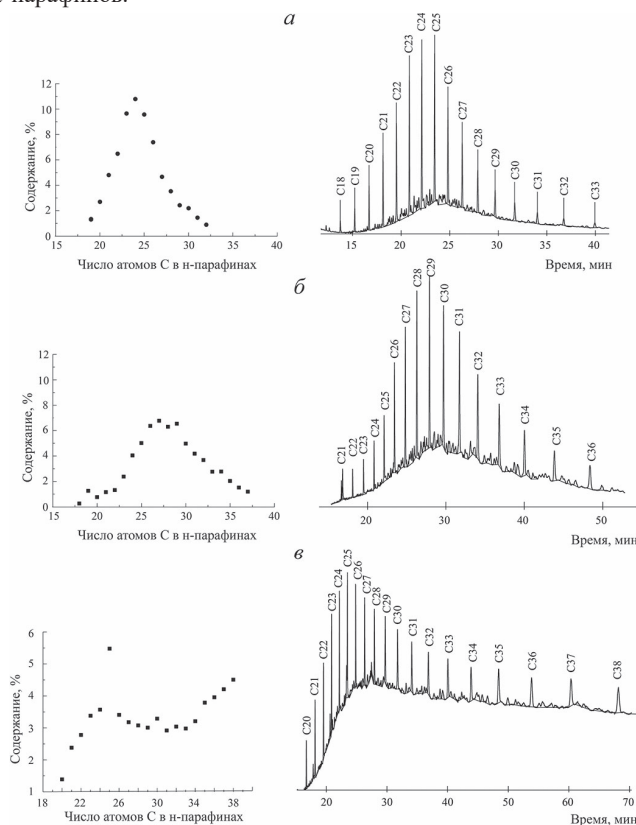


Рис. 2. ГЖХ-хроматограммы рафинатов МР-I (а), МР-II (б), МР-III (в) (слева) и фракционный состав n-парафинов этих рафинатов (справа).

На первом этапе оценивалось влияние концентрации присадок на показатели процесса депарафинизации масляных рафинатов. На рис. 3 представлены зависимости, полученные для средневязкого рафината МР-I.

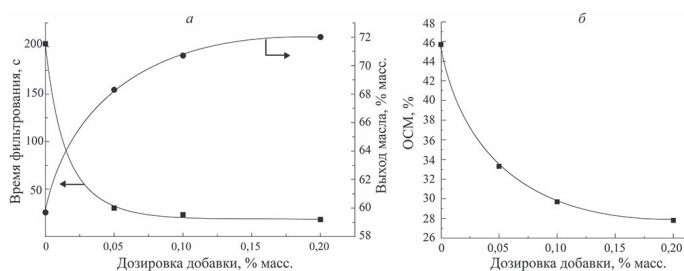


Рис. 3. Влияние концентрации присадки П-I на выход депарафинированного масла и время фильтрации (а), на содержание остаточного масла в парафине (б).

Из данных, представленных на рисунке, следует, что наибольший эффект достигается при концентрации добавки 0,2% масс. Аналогичный характер зависимостей наблюдался для вязкого (МР-II) и остаточного (МР-III) рафинатов. Поэтому дальнейшие испытания проводились при данной концентрации.

В таблице 3 приведены результаты сравнительных испытаний добавки П-I, содержащей 29% мол. звеньев ДБАММА, и промышленной присадки Viscoplex 9-303.

Таблица 3. Влияние присадок на основные показатели процесса депарафинизации масляных рафинатов различного состава.

Рафинат	Присадка	τ_f , с	Выход масла, %	M_p , %	T_z , °C
МР-I	П-I	18	72,0	27,8	-12
	Viscoplex 9-303	37	62,8	41,1	-11
МР-II	—	180	58,9	49,7	-10
	П-I	65	65,8	34,3	-11
МР-III	Viscoplex 9-303	73	66,6	31,7	-10
	—	275	56,9	3,4	-18
МР-III	П-I	345	61,3	1,9	—
	Viscoplex 9-303	352	59,6	2,5	-17

Как видно из данных, введение присадок значительно повышает выход депарафинированных масел, снижает остаточное содержание масла в парафине и время фильтрации гача. Повышение эффективности депарафинизации в присутствии присадок можно объяснить их влиянием на структуру растущих кристаллов парафинов. Установлено [4], что в присутствии полимерных добавок форма кристаллов становится более правильной и однородной. Молекулы присадки, имеющие длинные *n*-алкановые фрагменты, участвуют в росте кристаллов и выступают в роли модификаторов их структуры. Уменьшение пористости парафинового гача в присутствии присадок приводит к снижению удельного сопротивления при фильтрации и, как правило, к повышению ее скорости. Также, из-за правильной формы, кристаллы, образованные в присутствии полимерных добавок, менее склонны к образованию больших агрегатов, что способствует более легкой отдаче масла лепешкой гача.

Стоит отметить, что синтезированная добавка с аминоксидными звеньями значительно превосходит по эффективности полиалкил-(мет)акрилатную добавку Viscoplex 9-303 при использовании в средневязком рафинате МР-I. При этом сравнительные эксперименты показали, что при снижении концентрации присадки П-I до 0,1% масс., несмотря на незначительное ухудшение показателей процесса ($BM = 70,7\%$, $\tau_f = 23$ с, $OCM = 29,7\%$), она остается более эффективной по сравнению с промышленным образцом.

При депарафинизации более тяжелых масляных рафинатов показатели в присутствии всех исследуемых присадок несколько снижаются. Вероятно, это связано с сильным повышением вязкости растворов и затруднением передвижения *n*-парафинов к образовавшимся центрам кристаллизации.

Для оптимизации состава вводимой присадки была проведена оценка влияния количества аминоксидных звеньев в сополимере.

Установлено, что изменение содержания звеньев ДБАММА в интервале от 8 до 29% не оказывало существенного влияния на технологические параметры процесса депарафинизации масляного рафината МР-I. В таблице 3 представлены результаты проведенных испытаний.

Таблица 3. Влияние содержания звеньев ДБАММА на депарафинизацию МР-I.

Присадка	Концентрация присадки, %	τ_f , с	Выход масла, %	M_p , %	T_z , °C
Без присадки	—	203	59,7	45,7	-12
П-I	0,2	18	72,0	27,8	-12
П-II	0,2	18	72,2	27,6	-11
П-III	0,2	20	71,5	28,5	-13

Таким образом, полученные данные показали, что сополимеры АА С16-20 и N-(дибутиламинометил)метакриламида, содержащие 8–29% мол. аминных звеньев, являются эффективными присадками при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов различного состава.

Благодарности

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

Литература

- Крейн, С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел / С.Э. Крейн, Л.П. Казакова. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
- Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
- Манапов, Р.С. Оценка эффективности модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов / Р.С. Манапов, П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». — 2007. — №1.
- Арифиллин, И.Р. Полиалкил(мет)акрилатная присадка Д-310 для повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций / И.Р. Арифиллин, А.А. Мойкин, О.А. Казанцев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2019. — №8. — С. 40–44.
- Zhang, H. Effect of comb-type copolymer on crystallization of paraffin from waxy oils and methyl ethyl ketone (MEK) - toluene dewaxing / H. Zhang, R. Zou, X. Chen et al. // Pet. Sci. Technol. — 2019. — Vol. 37, N 11. — P. 1323–1330.
- Кулиев, Р.Ш. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации / Р.Ш. Кулиев, И.К. Велиев, Кулиева С.Р. // Химия и технология топлив и масел. — 2003. — №6. — С.11–13.
- Antonov, S.A. Use of Modifying Additives in Solvent Dewaxing / S.A. Antonov, R.V. Bartko, A.I. Matveeva et al. // Chem. Tech. Fuels Oils. — 2020. — Vol. 56. — P. 535–549.
- Тертерян, Р.А. Полимерные добавки для депарафинизации масел / Р.А. Тертерян, Ш.К. Богданов // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — № 2. — С. 42–44.
- Сивохин, А.П. Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / А.П. Сивохин, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, И.Р. Арифиллин и др. // Пластические массы. — 2015. — №11–12. — С. 24–27.
- Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(dibutylamino-methyl)methacrylamide by Mannich reaction under mild conditions with high yield / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova et al. // Reaction Chemistry & Engineering. — 2020. — Vol. 5, N 9. — P. 1791–1797.

Циклопропанирование поливинилового спирта Cyclopropanation of polyvinyl alcohol

К.Г. ГУЛИЕВ, В.Э. ВАХАБОВА

K.G. GULIYEV, V.E. VAKHABOVA

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan
vusalavahabova@gmail.com; ipoma@science.az

Исследована реакция этерификации поливинилового спирта с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропана карбоновой кислоты с целью получения разноразветвленного полимера, содержащего в боковых звеньях фрагменты поливинилового спирта и группы, амино- и циклопропановые кольца, а также другие фрагменты. В результате исследования был синтезирован новый полимер и определены его состав и структура на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. Изучены свойства синтезированного полимера и установлено, что модифицированный полимер обладает высокими антимикробными свойствами, что позволяет использовать его в качестве антимикробного вещества в медицине.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, этерификация, хлорангидрид пара-аминофенилциклопропановой кислоты, антимикробные свойства

The esterification reaction of polyvinyl alcohol with para-aminophenylcyclopropane carboxylic acyl chloride has been studied in order to obtain a diversified polymer containing fragments of polyvinyl alcohol and groups, amino and cyclopropane rings, as well as other fragments in the side links of the macromolecule. As a result of the study, a new polymer was synthesized and its composition and structure were determined on the basis of IR and NMR spectroscopy data. The properties of the synthesized polymer have been studied and it has been established that the modified polymer has high antimicrobial properties, which makes it possible to use it as an antimicrobial substance in medicine.

Keywords: polyvinyl alcohol, esterification, chloroanhydride of para-aminophenylcyclopropane acid, antimicrobial properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-28-29

Введение

Полимерные производные с антимикробными свойствами в последние годы привлекают большое внимание [1–8]. При этом большинство опубликованных работ связано с синтезом полимерных эфиров карбоксисодержащих биоцидов, как правило, путем модифицирования хлорангидридами биологически активных низкомолекулярных соединений синтетических или природных гидроксилсодержащих полимеров. Весьма перспективными в плане создания новых антимикробных полимерных материалов являются функционально-замещенные полимеры.

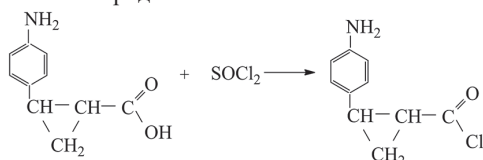
Модификация ПВС в растворе привлекает в последнее время все большее внимание, однако, за исключением небольшого числа работ [9–11], сведения, касающиеся этого метода получения сложных поливиниловых эфиров, носят патентный характер.

Экспериментальная часть

Материалы. Взаимодействие поливинилового спирта (ПВС) с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропил карбоновой кислоты сопровождается образованием разноразветвленного полимера, содержащего в боковых звеньях фрагменты винилового спирта и циклопропанового кольца в сочетании с карбонильными и фениламинофрагментами.

В работе использовали ПВС, полученный щелочным омылением с остаточным молярным содержанием ацетатных групп 0,72% и молекулярной массой 56000.

Хлорангидрид аминофенилциклопропан карбоновой кислоты синтезировали взаимодействием соответствующей кислоты с избытком тионилхлорида.

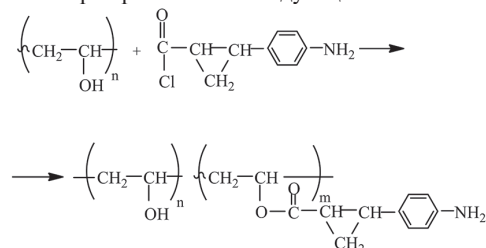


Спектры модифицированного полимера регистрировали на спектрометре Spekord M. 80, спектры ЯМР – на спектрометре BS-487 В Tesla (80 МГц) в растворе дейтерированного хлороформа.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе мы изучили антимикробные свойства синтезированных полимеров, содержащих в макромолекуле циклопропановые, карбонильные фениламинные фрагменты. Задача включала систематическое исследование антимикробности полимера, содержащего разные заместители у циклопропанового кольца. С этой целью был синтезирован поливинилциклопропан и исследованы его антимикробные свойства. Как и ранее [12, 13], в качестве растворителя использовали диметилацетамид, позволяющий получить достаточно концентрированные растворы ПВС при 30–40°C. Растворение полимера проводили в течение нескольких минут при 120°C в атмосфере инертного газа (азота). Контрольные опыты показали, что в этих условиях модификации ПВС молекулами растворителя не происходит. Это подтверждается и литературными данными [14]. Для удаления влаги и других примесей растворитель выдерживали над P₂O₅ и перегоняли в вакууме. Попытки использовать в качестве растворителя диметилформамид показали, что он обладает худшей растворяющей способностью по отношению к ПВС и позволяет получить концентрированные растворы последнего только при более высоких температурах.

Синтез полимера протекает по следующей схеме:



Структура полученного модифицированного ПВС была установлена на основе ИК-спектроскопии и элементным анализом. В ИК-спектре полученного модифицированного ПВС были обнаружены полосы поглощения, характерные для циклопропановой группы (1030–1035 см⁻¹). Наличие в спектре полосы поглощения в области 1710 см⁻¹ характеризует валентные колебания карбонильных групп,

присутствующих в синтезированном полимере, а полосы поглощения в области 3500–3600 см⁻¹ относятся к гидроксильным группам.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают структуру модифицированного полимера. Образование такой структуры подтверждается и данными ЯМР-спектроскопии. Установлено, что спектры ЯМР содержат резонансные сигналы для протонов бензольного кольца ($\delta = 6,85\text{--}7,25$ м.д.) и циклопропановые фрагменты ($\delta = 0,75\text{--}1,75$ м.д.).

Показано, что при высоких температурах степень замещения постепенно понижается, вероятно, из-за побочного взаимодействия растворителя и хлорангидрида [15].

При исследовании реакции в растворе выявлено, что процесс практически закончивается через 1 час, степень замещения существенно зависит от температуры реакции, а также концентрации и соотношения реагентов.

Из рис. 1 видно, что зависимость степени замещения от температуры при реакции ПВС и хлорангидрида аминаофенилциклопропанкарбоновой кислоты в растворе диметилацетамида имеет экстремальный характер с максимумом при 60°C.

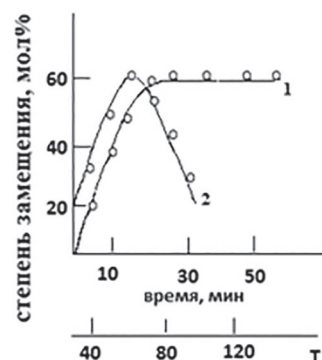


Рис. 1. Зависимость степени замещения от времени (1) и температуры реакции (2) концентрации 0,65 М и 60° (1), время 1 час (2).

Экстремальный характер имеет также и зависимость степени замещения от концентрации исходных реагентов. В этом случае возрастание степени замещения с увеличением концентрации определяется повышением скорости основной реакции. Понижение степени замещения при дальнейшем увеличении концентрации, вероятно, связано с трудностью перехода в раствор большого количества ПВС. Показано, что при высоких концентрациях часть ПВС переходит в раствор даже при достаточно длительном выдерживании в диметилацетамиде при 130°C.

Известно, что поливиниловые эфиры некоторых кислот, хлорангидриды которых обладают повышенной устойчивостью к гидролизу, можно получить при взаимодействии хлорангидрида с ПВС в условиях реакции Шоттен-Баумана [16, 17]. Мы также использовали эту реакцию в настоящей работе.

Полученные результаты представлены на рис. 2.

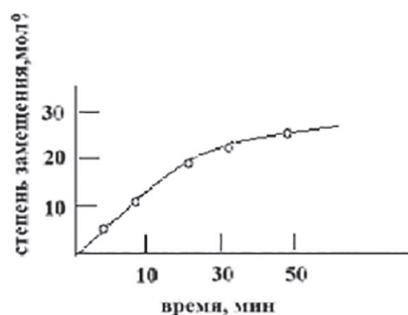


Рис. 2. Зависимость степени замещения от времени этерификации на границе раздела фаз. Органическая фаза бензол, хлорангидрид: ПВС=1 моль:1 основно-моль, концентрация 0,5 М, температура 30°C, NaOH – 1 моль/моль хлорангидрида.

Как видно из рис. 2, взаимодействие хлорангидрида пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты и ПВС в указанных условиях протекает достаточно быстро, заканчивается за 35 минут. Повышение температуры реакции через 35 минут приводит к возрастанию степени замещения. Вероятно, на этом участке увеличение скорости основной реакции сказывается в большей степени, чем увеличение скорости гидролиза хлорангидрида.

Наличие в боковой цепи полимера ПВС фрагментов аминаофенилциклопропанового кольца в сочетании с карбонильной группой должно способствовать улучшению антимикробных свойств. Выявлено, что антимикробные свойства зависят от замещения аминаофенилциклопропанкарбоновой кислоты, при увеличении её количества в составе полимера ПВС увеличиваются его антимикробные свойства, и водорастворимость модифицированных ПВС также зависит от степени замещения гидроксильных групп.

Показано, что при степени замещения ПВС ~20% получаемый полимер не только показывает хорошие антимикробные свойства, но и сохраняет водорастворимость.

Выводы

Синтезирован новый полимер и показано, что полученные сополимеры проявляют высокую антимикробную активность по отношению к стафилококку и кишечной палочке.

Также реакцией этерификации поливинилового спирта с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты синтезирован полифункциональный полимер, содержащий в макроцепи гидроксильную, карбонильную, пара-аминофенилциклопропановую группы, и установлены его состав и структура.

Результаты исследования можно рассматривать как путь для создания новых материалов медицинского назначения, обладающих антимикробными свойствами.

Выявлено, что при ацилировании поливинилового спирта в растворе с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты степень замещения в оптимальных условиях достигает достаточно высоких значений, приближаясь в конце реакции к почти полному.

Показано, что при степени замещения ПВС ~20% получаемый полимер не только показывает хорошие антимикробные свойства, но и сохраняет водорастворимость.

Литература

1. A. Munoz-Banilla, M. Fernandez-Garcia. Polymeric materials with antimicrobial activity // Progress Polym. Sci. 2012 V.37. p. 281–339.
2. Донцова Э.П., Жаренкова О.А., Снежко А.Г., Узденский В.Б. Полимерные материалы с антимикробными свойствами // Пластик, 2014, Т. 131, №1–2, с. 30–35.
3. Ивашев М.Н., Круглая А.А., Савенко И.А. Усманский Ю.В., Сергиенко А.В., Лысенко Т.А., Куянцева А.М., Арлыт А.В., Зацепина Е.Е., Ефремова М.П., Шемякина М.В., Масликова Г.В., Сампиева К.Т., Струговщик Ю.С., Врубель М.Е., Алиева М.У. Биологическая активность соединений, полученных синтетическим путем, Фундаментальные исследования №7, 2012, с. 441–444.
4. Tatsuo Tashiro, Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules, Macromol. Mater. Eng. 2001, 286, p. 63–87.
5. El-Refaie Kenawy, S. D. Worley, and Roy Broughton The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review, Biomacromolecules, Vol. 8, No. 5, 2007 p. 1359–1384
6. Salaun J. Cyclopropane derivatives and their diverse biological activities. Topics in current chemistry: ring compounds in organic synthesis VI, 2000, pp. 1–67.
7. Бардасов И.Н., Голубев Р.В., Алексеева А.Ю. и др. Синтез и биологическая активность оксиданов и циклопропанов на основе арилендипроизводных димера малонитрила. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №9, с. 116–119.
8. Wei Ke, Na-Bo Sun, Hong-Ke Wu. Synthesis, Crystal Structure and Biological Activity of 4-Cyclopropyl-3-[(3-fluorobenzyl)thio]-5-methyl-4H-1,2,4-triazole Monohydrate. Asian J. Chem, 2013, Vol. 25, N. 15, pp. 8723–8726.
9. A. Carpov, D. Dragan, Angew. Macromolec. Chemie, 24, 101, 1972.
10. F.W. Harris, L.K. Post, Polymer Preprints, 16, 622, 1975.
11. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Овчаров К.Е., Авт. Свид. 426495, 1974.
12. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. Высокомолекулярные соединения, В19, 234, 1977.
13. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. Высокомолекулярные соединения, В18, 856, 1976.
14. A. Carpov, S. Maxim, M.Dima, Rev. Roumania chimie, 21, 1097, 1976.
15. В.М. Савинов, Л.Б. Соколов. Высокомолекулярные соединения 7, 2156, 1965.
16. M. Tsuda, Macromolec. chem. 72, 174, 1964.
17. Шермергорн И.М., Камардин Ю.Б., Магдеев И.М. Высокомолек. Соед., Б9 419, 1967.

Влияние пластификатора на физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности и кварца

Influence of plasticizer on the physical and mechanical properties of composites based on low density polyethylene and quartz

З.А. ГЕМБЕРЛИ¹, Г.Р. АЗИЗБЕЙЛИ¹, Н.Б. АРЗУМАНОВА², С.Р. АБДАЛОВА²

Z.A. GEMBERLY¹, G.R. AZIZBEYLI¹, N.B. ARZUMANOVA², S.R. ABDALOVA²

¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

² Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

¹ Institute of Petrochemical Processes named after Y.Mammadaliyev of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

² Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayt, Azerbaijan

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено влияние содержания кварца (диоксида кремния) на основные физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности. Показано, что введение компатибилизатора – сополимера полиэтилена высокой плотности с малеиновым ангидридом – в состав композита способствует улучшению свойств и совместимости смешиваемых компонентов смеси. Использование синтезированного полиэтиленового воска в качестве пластификатора позволило в значительной степени улучшить деформационные способности высоконаполненных композитов. Методом термомеханических исследований показаны закономерности изменения термомеханических кривых в температурном диапазоне 20–200°C, в зависимости от концентрации кварца в присутствии пластификатора и компатибилизатора.

Ключевые слова: кварц, полиэтилен низкой плотности, композит, термомеханические кривые, разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, пластификатор

The influence of quartz (silicon dioxide) content on main physical and mechanical properties of composites based on low density polyethylene is considered. It is shown that the introduction of a compatibilizer – a copolymer of high-density polyethylene with maleic anhydride – into the composition improves the properties and compatibility of the mixed components. The use of synthesized polyethylene wax as a plasticizer made it possible to significantly improve the deformability of highly filled composites. The method of thermomechanical studies shows the patterns of change in thermomechanical curves in the temperature range of 20–200°C, depending on the concentration of quartz in the presence of a plasticizer and a compatibilizer.

Keywords: quartz, low-density polyethylene, composite, thermomechanical curves, breaking stress, tensile yield strength, plasticizer

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-30-35

Интенсивное развитие различных отраслей промышленности обуславливает необходимость использования уникальных полимерных композитов для замены конструкционных изделий, изготовленных на основе дорогостоящих цветных металлов [1–3]. В этом направлении представляется возможным решить не только проблему снижения себестоимости конструкционных изделий, но и обеспечить условия для получения высококачественных полимерных материалов, обладающих устойчивостью к агрессивным средам, удовлетворительной прочностью, способностью перерабатываться на высокопроизводительных оборудованных такими методами, как литье под давлением и экструзия [4–6]. Следует при этом отметить, что наиболее перспективными полимерными материалами являются композиты, которые были получены путем введения различных минеральных наполнителей в полиолефины. В процессе введения наполнителя в состав полиолефина представляется возможным существенным образом повлиять на прочностные свойства композитов [7, 8]. Однако по мере увеличения концентрации наполнителя наблюдается ухудшение относительного удлинения композитов вплоть до появления хрупкости. В связи с этим возникала необходимость уменьшения хрупкости композитов путем использования высокоэффективных компатибилизаторов и пластификаторов [9, 10].

Целью данной работы является улучшение качественных показателей наполненных кварцем композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 108-14 (SOCAR-POLYMER),

который характеризуется следующими свойствами: плотность 923 кг/м³, показатель текучести расплава (ПТР) 7,8 г/10 мин при нагрузке 5 кг, разрушающее напряжение 9,6 МПа, прочность на изгиб 16,2 МПа, относительное удлинение 360%, теплостойкость по Вика 85°C, температура плавления 101°C, степень кристалличности 59%.

Пластификатор (ПЭВ) – низкомолекулярный полиэтиленовый воск со средней молекулярной массой, равной 2500 – был синтезирован в Институте нефтехимических процессов имени Ю. Мамедалиева НАН Азербайджана.

Кварц – один из распространенных в мире минералов, является полиморфной модификацией диоксида кремния. Химическая формула SiO₂.

Компатибилизатор (ПЭМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полиэтилен высокой плотности – ПЭМА марки Exxellor PE 1040. Степень прививки МА в составе ПЭВП составляет 5,6% масс., ПТР = 48 г/10 мин.

Перекись дикумила (ПД) – агент вулканизации полимерных материалов. Концентрацию ПД варьировали в пределах 0,25–2,0% масс.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение композитов ПЭВП определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Размер частиц кварца составлял 1–2 мкм, его определяли на приборе модели Mastersizer-3000 (Malvern).

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Термомеханические свойства определяли на приборе Канавца. Деформация измерялась при постоянной нагрузке (интегральным способом) при последовательно изменяющихся температурах (T). При построении термомеханической кривой полимера $\Delta = f(T)$ очень важно охватить по возможности всю температурную область существования полимера – стеклообразное (кристаллическое), высокоэластическое и вязкотекучее состояния. Термомеханические кривые отражают все возможные физические, физико-химические и химические изменения, протекающие в образце в процессе изменения температуры опыта, и тем самым позволяют получить достоверную информацию о значимых для переработки полимеров температурных переходах. Испытания проводились на таблетках композита диаметром 20 мм и толщиной 6 мм [11, 12].

С целью модификации свойств ПЭНП в его состав вводили кварц с размером частиц 1,0–2,0 мкм. Предварительно на горячих вальцах в состав ПЭНП вводили 2,0% масс. ПЭМА. Количество кварца в составе ПЭНП варьировали в пределах 5, 10, 15, 20, 25 масс.%. Смешение компонентов осуществляли на вальцах при температуре 160–170°C путем введения кварца в расплав смеси ПЭНП + 3,0% масс. (ПЭМА) + 1,0–5,0% масс. ПЭВ в течение 7–8 минут. С целью вулканизации композитов ПЭНП перекись дикумила (ПД) добавляли в расплав полимерной смеси после введения всех компонентов смеси.

Прессование пластин для испытания физико-механических свойств проводили под прессом при температуре 170°C и давлении 50 тн.

Результаты и их обсуждение

Перед тем, как приступить к исследованию наполненных кварцем композитов ПЭНП, представлялось интересным рассмотреть вначале вопросы, связанные с улучшением совместимости полимерной матрицы с кварцем. Для решения этой проблемы нами в качестве компатибилизатора использовался малеминизированный ПЭВП (ПЭМА). Поскольку введение кварца в состав ПЭНП приводило к чрезмерной жесткости и хрупкости образцов, нами в состав полимерной матрицы дополнительно был введен ПЭВ. Для ясного понимания процессов, протекающих в наполненных композитах, мы считали целесообразным рассмотреть селективное влияние компатибилизатора и пластификатора на комплекс их важнейших свойств.

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния концентрации кварца на основные физико-механические свойства композитов ПЭНП в присутствии и отсутствии компатибилизатора. Концентрацию кварца в составе ПЭНП варьировали в пределах 5–25% масс.

Из сопоставительного анализа данных образцов 1–6 в этой таблице можно установить, что с увеличением содержания кварца наблюдается изменение прочностных свойств с максимумом при 15% масс. содержании кварца. При этом соотношение предела текучести при растяжении и разрушающего напряжения существенным образом зависит от содержания кварца и значения относительного удлинения. Так, например, при сравнительно высоких значениях относительного удлинения предел текучести при растяжении имеет более низкие значения по отношению к разрушающему напряжению. При концентрации кварца свыше

10% масс. относительное удлинение образцов резко снижается, а значения предела текучести при растяжении, наоборот, превалируют над разрушающим напряжением. Следует при этом отметить, что введение кварца приводит к резкому ухудшению текучести композитов ПЭНП. При 20–25% масс. содержании кварца ПТР композитов практически приближается к нулю. Из сопоставительной оценки данных в таблице 1 можно установить, что введение ПЭМА в состав композитов ПЭНП приводит к улучшению их ПТР. Обусловлено это обстоятельство тем, что ПЭМА – это низкомолекулярный полимер, благодаря чему он характеризуется очень высоким значением ПТР, равным 48 г/10 минут. Именно высокая текучесть расплава позволяет макроцепям ПЭМА адсорбироваться на поверхности частиц кварца, образуя своеобразный адгезионный монослой, положительно сказывающийся на свойствах композитов ПЭНП [13–16].

Обнаруженные закономерности напрямую связаны с зависимостью деформации от приложенного напряжения, которая приводится на рис. 1 и 2.

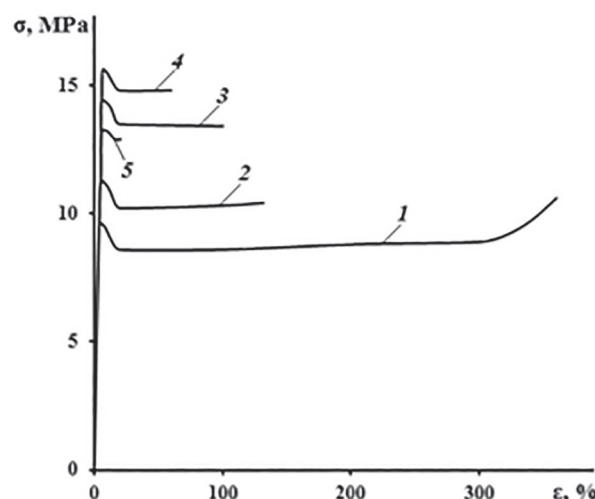


Рис. 1. Деформационная кривая σ — ϵ исходного ПЭНП (1) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20.

Из рис. 1 можно заметить, что исходный ПЭНП имеет деформационную кривую, на которой в области упругой деформации наблюдается своеобразный «горб» приложенного напряжения, максимальное значение которого соответствует пределу текучести при растяжении. В процессе деформации значение напряжения сохраняется на большом участке деформационной кривой. И только при удлинении свыше 200% напряжение постепенно возрастает, и при удлинении 360% происходит разрыв образца. Собственно, вот это возрастание напряжения в конце деформационной кривой свидетельствует о том, что разрушающее напряжение превалирует над пределом текучести при растяжении. И по мере возрастания содержания кварца происходит резкое снижение деформации, в результате которого предел текучести при растяжении становится всегда выше разрушающего напряжения. Следует принять во внимание и тот факт, что процесс растяжения ПЭНП сопровождается образованием характерной

Таблица 1. Влияние ПЭМА на физико-механические свойства наполненных композитных материалов на основе ПЭНП и кварца.

№№	Состав полимерного композита, % масс.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин. при нагрузке 5 кг	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПЭНП	9,6	10,5	360	7,8	85
2	ПЭНП + 5 кв	11,2	10,6	115	3,7	86
3	ПЭНП + 10 кв	14,5	13,6	85	2,1	88
4	ПЭНП + 15 кв	15,7	14,8	50	1,0	88
5	ПЭНП + 20 кв	13,3	13,0	20	0,4	89
6	ПЭНП + 25 кв	11,8	11,8	—	—	91
7	ПЭНП + 2 К	8,8	9,1	375	8,6	85
8	ПЭНП + 5 кв + 2 К	11,6	10,3	140	4,3	85
9	ПЭНП + 10 кв + 2 К	15,4	13,8	105	3,0	88
10	ПЭНП + 15 кв + 2 К	16,2	15,0	75	1,8	88
11	ПЭНП + 20 кв + 2 К	14,0	13,3	50	0,9	89
12	ПЭНП + 25 кв + 2 К	12,5	12,1	30	0,5	90

Кв – кварц, К – компатибилизатор (ПЭМА)

«шейки», которая стабилизирует прочность образца [17–20]. Введение высокой концентрации наполнителя затрудняет процесс формирования шейки в образце вследствие того, что подвижность «проходных» цепей в межферолитном пространстве блокируется со стороны твердых частиц [21–23]. В конечном итоге все это отражается на уменьшении относительного удлинения. Сопоставляя деформационные кривые на рис. 1, можно увидеть, что с увеличением содержания кварца в исходном ПЭНП до 15% масс. наблюдается снижение относительного удлинения, но при этом предел текучести при растяжении принимает максимальное значение. При 25% масс. содержании кварца образец хрупко разрушается, т.е. относительное удлинение имеет нулевое значение. И поэтому на рис. 1 деформационную кривую этого композита показать не представилось возможным.

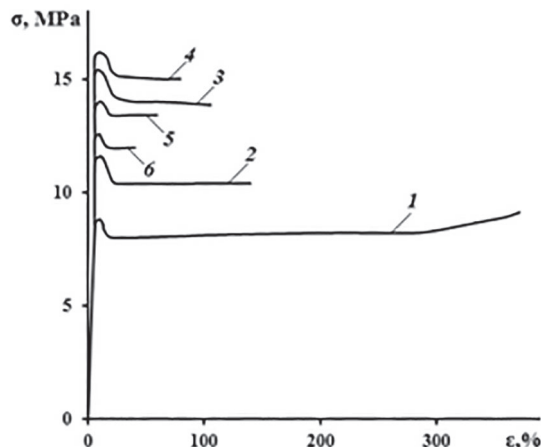


Рис. 2. Деформационная кривая $\sigma \rightarrow \epsilon$ компатибилизированного ПЭНП с 2,0% масс. ПЭМА (1) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25.

По данным рис. 2 в компатибилизированных образцах прочность композитов ПЭНП заметно возрастает. В сравнении с некомпатибилизированными образцами ПЭНП введение ПЭМА приводит к заметному улучшению удлинения и прочностных характеристик композитов. При этом у образцов с 25% масс. содержанием кварца относительное удлинение возрастает и ста-

новится равным 30%. Это обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет еще раз убедиться в необходимости использования ПЭМА для улучшения совместимости смешиваемых компонентов смеси.

Следующим этапом являлось исследование влияния концентрации полиэтиленового воска (ПЭВ) в качестве пластификатора на кварцнаполненные композиты ПЭНП, результаты исследования которых приводятся в таблице 2. Концентрацию ПЭВ варьировали в пределах 1–3% масс. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице, можно заметить, что ПЭВ оказывает неоднозначное влияние на свойства наполненных кварцем композитов ПЭНП. Характерно, что при введении минимального количества (1,0% масс.) ПЭВ наблюдается общая тенденция к увеличению прочностных показателей, относительного удлинения и ПТР композитов. Дальнейшее повышение концентрации ПЭВ сопровождается уже некоторым снижением прочностных показателей у композитов с 5,0–10% масс. содержанием кварца. Однако у образцов с 15–25% масс. содержанием кварца, наоборот, наблюдается рост прочностных показателей и относительного удлинения. Эффективность действия ПЭВ возрастает у образцов со сравнительно высоким содержанием наполнителя.

В данном случае возрастание ПТР композитов с введением ПЭВ еще раз подтверждает его пластифицирующую роль в наполненных кварцем композитах ПЭНП. Поскольку ПЭВ по своему составу является низкомолекулярным аналогом ПЭВП, то мы не исключаем вероятность его участия в межпачечной и внутриспачечной пластификации наполненных композитов. Согласно данным таблицы 2, введение 3,0% масс. ПЭВ приводит к некоторому снижению прочностных показателей и улучшению ПТР и относительного удлинения композитов. Полученные данные еще раз подтверждают пластифицирующую роль ПЭВ.

В данной работе основное внимание уделяется решению двух основных проблем – улучшению совместимости полимерной матрицы с кварцем с использованием ПЭМА и испытанию пластифицирующей роли ПЭВ в высоконаполненных композитах ПЭНП. При этом важно было установить совместное влияние ПЭМА и ПЭВ на рассматриваемые композиты ПЭНП. С этой целью в таблице 2 приводятся результаты исследования влия-

Таблица 2. Влияние содержания пластификатора (ПЭВ) на физико-механические свойства композитных материалов на основе ПЭНП и кварца.

№№	Состав полимерного композита, масс.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин.	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПЭНП + 5 кв + 1 ПЭВ	11,8	10,9	120	4,8	86
2	ПЭНП + 10 кв + 1 ПЭВ	14,9	13,2	95	2,9	86
3	ПЭНП + 15 кв + 1 ПЭВ	16,3	15,1	70	2,1	87
4	ПЭНП + 20 кв + 1 ПЭВ	14,3	13,5	50	1,2	87
5	ПЭНП + 25 кв + 1 ПЭВ	12,7	12,4	10	0,3	87
6	ПЭНП + 5 кв + 2 ПЭВ	11,0	9,7	120	5,5	85
7	ПЭНП + 10 кв + 2 ПЭВ	14,1	12,4	100	3,5	85
8	ПЭНП + 15 кв + 2 ПЭВ	17,0	15,5	80	2,5	85
9	ПЭНП + 20 кв + 2 ПЭВ	15,5	14,3	60	1,9	86
10	ПЭНП + 25 кв + 2 ПЭВ	14,2	13,6	20	0,7	86
11	ПЭНП + 5 кв + 3 ПЭВ	9,8	8,5	110	6,1	84
12	ПЭНП + 10 кв + 3 ПЭВ	13,0	11,8	95	4,1	85
13	ПЭНП + 15 кв + 3 ПЭВ	15,6	13,9	80	2,9	85
14	ПЭНП + 20 кв + 3 ПЭВ	13,9	13,2	60	2,7	85
15	ПЭНП + 25 кв + 3 ПЭВ	13,5	13,0	20	1,0	85
16	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 1 ПЭВ	11,5	10,2	120	5,9	86
17	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 1 ПЭВ	15,4	14,1	90	3,5	86
18	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 1 ПЭВ	16,9	15,4	75	2,8	86
19	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 1 ПЭВ	15,2	14,3	50	1,7	86
20	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 1 ПЭВ	13,6	13,3	10	0,5	86
21	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 2 ПЭВ	10,4	9,2	125	6,2	84
22	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 2 ПЭВ	15,3	13,8	90	3,7	84
23	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 2 ПЭВ	18,2	17,0	80	3,0	85
24	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 2 ПЭВ	16,4	15,5	65	2,1	85
25	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 2 ПЭВ	15,2	14,8	20	0,7	85
26	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 3 ПЭВ	9,4	8,6	130	4,5	84
27	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 3 ПЭВ	12,3	10,9	90	3,7	84
28	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 3 ПЭВ	14,7	13,4	75	2,6	84
29	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 3 ПЭВ	13,5	12,5	55	1,9	85
30	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 3 ПЭВ	13,0	12,6	30	0,8	85

*кв – кварц, К – компатибилизатор

ния концентрации ПЭВ на компатибилизированные композиты ПЭНП (образцы 16–30). Как видно из этой таблицы, одновременное использование ПЭМА и ПЭВ способствует улучшению свойств композитов только при определенных соотношениях компонентов смеси. Так, например, из сопоставительного анализа образцов 1–5 и образцов 16–20 можно заметить, что в присутствии 2,0% масс. компатибилизатора введение 1,0% масс. ПЭВ в состав композитов приводит к некоторому возрастанию их прочностных показателей с максимумом предела текучести при растяжении 16,9 МПа при 15% масс. содержании кварца. При введении 2,0% масс. ПЭВ в образцы 21–25 максимальные значения прочности также достигаются у композита с 15% содержанием кварца. Введение 3,0% масс. ПЭВ в состав компатибилизированного ПЭНП (образцы 26–30) сопровождается значительным снижением прочностных показателей. Сравнительно лучшими значениями прочностных показателей характеризуются образцы 23–25, содержащие 15–25% масс. кварца, 2,0% масс. ПЭМА и 2,0% масс. ПЭВ. Как и следовало ожидать, независимо от содержания кварца в ПЭНП, увеличение концентрации ПЭВ от 1,0 до 3,0% масс. сопровождается повышением относительного удлинения и ПТР композитов. Теплостойкость – это физическая величина, которая очень чувствительна к введению пластификаторов. Подтверждением этому являются результаты сопоставительного анализа теплостойкости образцов таблицы 1 и таблицы 2. Как видно из этих таблиц, теплостойкость пластифицированных композитов в основном ниже, чем у компатибилизированных и непластифицированных композитов ПЭНП.

Термомеханический метод анализа полимеров является одним из эффективных методов изучения физических характеристик полимеров и, в некотором роде, химических свойств. Этот метод позволяет оценить термодформационное поведение полимерных материалов в различных температурных режимах, которые необходимо знать и учитывать при разработке методик переработки материалов. Применяется для исследования влияния различных внешних воздействий на закономерность изменения деформации от температуры [18, 21–23].

Наряду с этим, термомеханические исследования полимерных композитов позволяют получить довольно обширную информацию о роли наполнителя или пластификатора в изменении фазового перехода первого рода. Эффективность этого метода исследования заключается в том, что в процессе анализа термодформационных кривых представляется возможным получить полезную информацию о поведении полимерного материала в твердом, высокоэластичном и вязкотекучем состояниях. Последнее обстоятельство позволяет сделать определенные прогнозы не только для определения температурного режима их переработки, но и осуществить выбор эксплуатационных условий их применения в качестве конструкционных изделий [24–26].

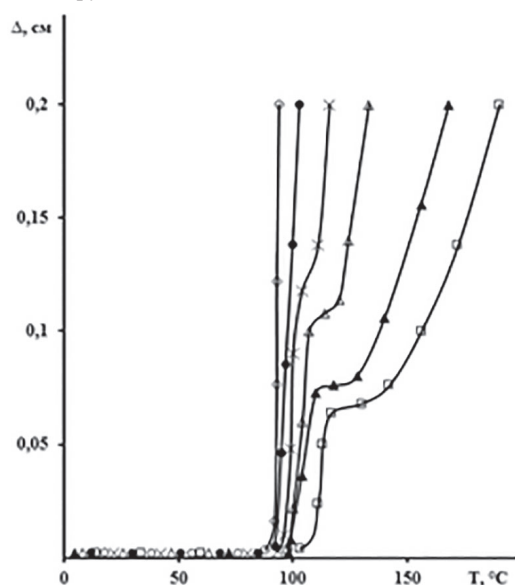


Рис. 3. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для исходного ПЭНП (о) и его композитов с кварцем, в % масс.: • – 5,0; × – 10; Δ – 15; ▲ – 20; □ – 25.

На рис. 3 приводятся термомеханические кривые наполненных композитов ПЭНП с различным содержанием кварца. Анализируя термомеханические кривые на этом рисунке, можно установить, что с увеличением концентрации кварца наблюдаются некоторые характерные отклонения в области вязкотекучего состояния. И чем больше содержание кварца в составе ПЭНП, тем отчетливее проявляется своеобразное «плато». Плато соответствует такому состоянию, когда увеличение температуры опыта в меньшей мере влияет на деформационную способность композита. Появление подобных эффектов можно интерпретировать, исходя из предположения о том, что частицы наполнителя, скопившиеся в аморфной межфазной области, создают определенные стерические препятствия для размягчения и оплавления кристаллических образований ПЭНП. Чем больше концентрация частиц наполнителя в межфазной области, тем больше проявляется стерический эффект [27–30].

Представлялось интересным оценить влияние ПЭМА на закономерность изменения термомеханических кривых наполненных композитов, результаты исследования которых приведены на рис. 4. Сопоставляя кривые на рис. 4, можно заметить, что введение ПЭМА в состав композита ПЭНП + кварц приводит к тому, что в области вязкотекучего состояния плато сохраняется. Разница проявляется только в том, что ПЭМА способствует сужению температурной области плато. Так, например, для образцов с 15, 20 и 25% масс. содержанием кварца (рис. 3) плато проявляется соответственно в температурной области 108–120 °C, 110–128 °C и 117–144 °C. В компатибилизированных композитах с аналогичным содержанием кварца эта температурная область плато проявляется соответственно при 108–115 °C, 109–122 °C и 115–137 °C. Из сопоставительного анализа термомеханических кривых на рис. 3 и рис. 4 можно установить, что все обнаруженные закономерности, связанные с появлением плато, у компатибилизированных композитов проявляются при более низкой температуре и сравнительно узкой температурной области. Безусловно, обнаруженные закономерности позволяют утверждать, что в присутствии ПЭМА совместимость кварца с полимерной матрицей улучшается. Последнее обстоятельство благоприятно сказывается в целом на снижении температурной области вязкотекучего состояния.

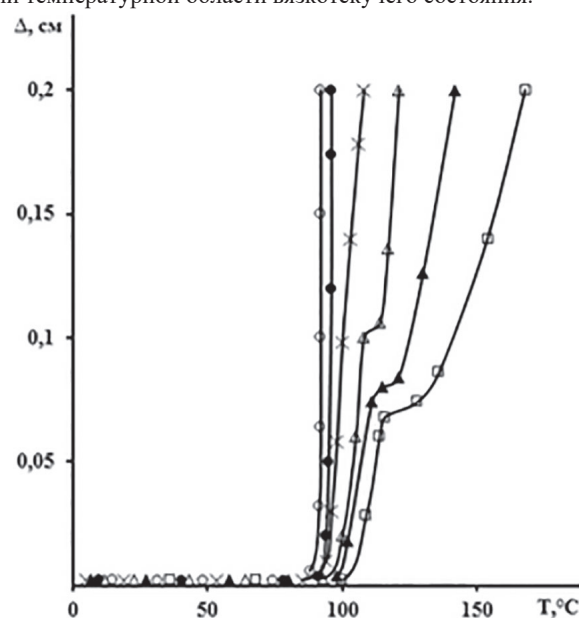


Рис. 4. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для компатибилизированного ПЭНП + 2,0% масс. ПЭМА (о) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: • – 5,0; × – 10; Δ – 15; ▲ – 20; □ – 25.

Аналогичным образом были исследованы термодформационные свойства композитов на основе ПЭНП + кварц + 2,0% масс. ПЭМА + 2,0% масс. ПЭВ. В задачу исследования входило установить одновременное влияние ПЭМА и ПЭВ на закономерность изменения термомеханических кривых кварцосодержащих композитов ПЭНП. Из сопоставительного анализа термомеханических кривых на рис. 5 мы можем оценить пластифицирующую роль ПЭВ. Как видно из этого рисунка, введение ПЭВ способ-

Таблица 3. Физико-механические свойства вулканизированных композитов на основе компатибилизированного и пластифицированного ПЭНП с 15% масс. содержанием кварца.

№№	Состав композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °С	ПТР, г/10 мин.
1	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П	17,0	80	85	3,0
2	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 0,25 ПД	19,3	45	91	1,2
3	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 0,50 ПД	20,4	15	104	0,4
4	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 1,0 ПД	21,5	—	112	—
5	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 2,0 ПД	18,6	—	175	—

К – ПЭМА; кв – кварц; П – пластификатор ПЭВ

ствуется еще большему сужению температурной области вязкотекучего состояния. Для проведения сопоставительного анализа с данными на рис. 4 нами были определены температурные области формирования плато на термомеханических кривых композитов с 15, 20 и 25% масс. содержанием кварца. Результаты исследования приведены на рис. 5. Так, например, для композитов с вышеуказанными концентрациями кварца в ПЭНП были соответственно определены значения температурных областей плато: 105–110°C, 108–115°C и 110–127°C. Как видно из полученных данных, одновременное использование ПЭМА и ПЭВ способствует существенному снижению температурной области плато и вязкотекучего состояния. Это обстоятельство является важным моментом, поскольку позволяет утверждать, что введение ПЭМА и ПЭВ дает возможность проводить процесс переработки кварц-содержащих композитов при сравнительно низком температурном режиме.

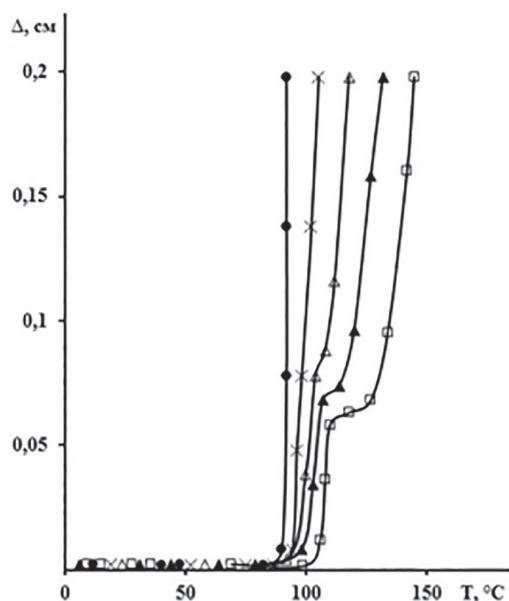


Рис. 5. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для компатибилизированных и пластифицированных композитов ПЭНП + 2,0% масс. ПЭМА + 2,0% масс. ПЭВ с различным содержанием кварца, в % масс.: • – 5,0; × – 10; Δ – 15; $\blacktriangle$ – 20; $\square$ – 25.

Одним из перспективных направлений повышения теплостойкости композитных материалов является использование метода перекисного сшивания. Введение сшивающего агента способствует получению в полимерной матрице пространственной структуры, от степени сшивки которой существенным образом меняется комплекс физико-механических и реологических характеристик [31, 32]. В связи с этим в данной работе в качестве сшивающего агента использовали перекись дикумила (ПД).

В таблице 3 приводятся результаты исследования влияния концентрации ПД на основные свойства кварцосодержащих композитов. В качестве основного объекта исследования использовали композит с максимальными прочностными показателями (таблица 2, образец 23). Как видно из таблицы 3, с увеличением содержания ПД происходит возрастание разрушающего напряжения с максимумом при 1,0% масс. Как и следовало ожидать, в процессе сшивки происходит резкое снижение относительного удлинения образцов вплоть до нулевого значения при введении 1,0% масс. ПД и выше. Аналогичным образом происходит снижение ПТР композитов, который также при 1,0% масс. содержании ПД

становится равным нулю. Следует особо отметить, что перекисное сшивание положительно сказывается на возрастании теплостойкости композитов. Так, например, введение 2,0% масс. ПД способствует увеличению теплостойкости практически в два раза. Подобный результат является следствием формирования густосетчатой пространственной структуры.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что одновременное использование ПЭМА и ПЭВ открывает перспективную возможность улучшения перерабатываемости наполненных композитов ПЭНП. По сути дела, открываются перспективные возможности использования наполненных кварцем композитов ПЭНП в производстве изделий со сравнительно высокими прочностными показателями. Перекисная вулканизация вышеуказанных композитов ПЭНП позволяет существенно повысить теплостойкость и прочность композитных материалов, что является немаловажным моментом для получения на их основе конструкционных изделий специального назначения, способных работать в жестких экстремальных условиях эксплуатации.

Литература

- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, С. 32–41.
- Лавров Н.А. Традиции и инновации в химии и технологии полимеров // Пластические массы, 2021, №7–8, С. 3–7.
- Попов О.Н., Майникова Н.Ф., Костромина Н.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Изучение структурных переходов в полимерах методом неразрушающего контроля // Пластические массы, 2021, №1–2, С. 11–13. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-11-13>.
- Pomogailo A.D. Molecular polymer–polymer compositions. Synthetic aspects // RUSS CHEM REV, 2002, V. 71, No1, P. 1–31. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681>.
- Barczewski M., Matykieicz D., Piasecki A., Szostak M. Polyethylene green composites modified with post agricultural waste filler: thermo-mechanical and damping properties // Composite Interfaces, 2018, V. 25, No 4, P. 287–299, <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1399713>.
- Ашуrow Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты. Полимеры этилена, наполненные слоистым алюмосиликатом. Ташкент: Фан, 2016. 184 с.
- Wang D., Yang B., Chen Q.-T., Chen J., Su L.-F., Chen P., Zheng Z.-Z., Miao J.-B., Qian J.-S., Xia R., Shi Y. A facile evaluation on melt crystallization kinetics and thermal properties of low-density polyethylene (LDPE)/Recycled polyethylene terephthalate (RPET) blends // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, V. 2, No 3, P. 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.05.002>.
- Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокompозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве // Пластические массы, 2013, №5, С. 39–43.
- Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния // Пластические массы, 2013, №10, С. 6–8.
- Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация наполненного полипропилена // Пластмассы, 2009, №1, С. 43–46.
- Allahverdiyeva K.V., Kakhramanov N.T., Namazly U.V. Thermomechanical Properties of Composites Based on High-Density Polyethylene and Aluminum // Polym. Sci. Ser. D, 2021, V. 14, P. 598–602. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010026>.

12. Dorigato A., D'Amato M., Pegoretti A. Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment // *Journal of Polymer Research*, 2012, V. 19, No.6, P. 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9889-2>.
13. Kakhramanov N., Allahverdiyeva K., Gahramanli Y., Mustafayeva F., Martynova G. Physical-mechanical properties of multifunctional thermoplastic elastomers based on polyolefins and styrene-butadiene elastomer // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2023, V. 55, No 2, P. 279–302. <https://doi.org/10.1177/00952443221147030>.
14. Romo-Urbe A., Lichtenhan, J.D. Melt extrusion and blow molding parts-per-million POSS interspersed the macromolecular network and simultaneously enhanced thermomechanical and barrier properties of polyolefin films // *Polym Eng Sci*, 2021, V. 61, N.1, P. 245–257. <https://doi.org/10.1002/pen.25572>.
15. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2020, Т.63, №4, С.81–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>.
16. Kakhramanov N.T., Kurbanova R.V., Kakhramanly Y.N., Mammadova G.M. About mechanism of dressing of surface of mineral fillers of plastics. Problems and their solutions // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2018, No 4, P. 389–396.
17. Atlukhanova, L.B., Kozlov, G.V. & Dolbin, I.V. The Correlation between the Nanofiller Structure and the Properties of Polymer Nanocomposites: Fractal Model. // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, V. 11, P. 188–191. <https://doi.org/10.1134/S2075113320010049>.
18. Kakhramanov, N.T., Bayramova, I.V., Pesetsky, S.S. Thermomechanical Properties of Nanocomposites Based on Clinoptilolite and a Copolymer of Ethylene with Hexene // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, V. 11, P. 1184–1190. <https://doi.org/10.1134/S2075113320050135>.
19. Kalistratova, L.F., Egorova, V.A. Ordering of the Amorphous Phase as One of the Characteristics of Supramolecular Structure of Amorphous-Crystalline Polymer // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2019, V. 10, P. 933–938. <https://doi.org/10.1134/S2075113319040208>.
20. Kozlov, G.V., Dolbin, I.V. Transfer of Mechanical Stress from Polymer Matrix to Nanofiller in Dispersion-Filled Nanocomposites // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2019, V. 10, P. 226–230. <https://doi.org/10.1134/S2075113319010167>.
21. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Allahverdiyeva Kh.V. Thermo-mechanical properties of nanocomposites based on vesuvian and copolymer of ethylene with hexane // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2021, V. 22, No 1, P. 13–23.
22. Рагушина М.Д., Битт В.В., Калугина Е.В. Влияние различных модификаторов на свойства вторичного полиэтилена, подходы к рециклингу пластмасс // *Пластические массы*, 2022, №9–10, С.42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-9-10-42-45>.
23. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах // *Пластические массы*, 2014, №5–6, С.7–13.
24. Shadrinov N.V., Borisova A.A. Thermophysical and Dynamic Properties of Nitrile Butadiene Rubber Filled with Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 1112–1119. <https://doi.org/10.1134/S2075113321040389>.
25. Kakhramanov N.T., Kurbanova R.V., Osipchik V.S. Physico-mechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Gels Based on Various Thermoplastic Ethylene-Propylene Copolymers and Natural Minerals // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 1021–1025. <https://doi.org/10.1134/S2075113321040213>.
26. Cao X., Wu M., Zhou A., Wang Y., He X., Wang L. Non-isothermal crystallization and thermal degradation kinetics of MXene/linear low-density polyethylene nanocomposites // *e-Polymers*, 2017, V. 17, No. 5, P. 373–381. <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0017>.
- Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органо-монтмориллонитом // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2018, №8, С.12–16.
27. Parameswaranpillai J., Elamon R., Sanjay M.R., Siengchin S. Synergistic effects of ethylene propylene diene copolymer and carbon nanofiber on the thermo-mechanical properties of polypropylene/high-density polyethylene composites // *Materials Research Express*, 2019, V. 6, No 8, ID 085302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1d37>.
28. Allahverdiyeva K.V., Kakhramanov N.T., Ismayilov I.A. Physicomechanical Properties of Composites Based on Various Types of Polyethylene and Aluminum // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 477–481. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020027>.
29. Zorin V.A., Baurova N.I., Kosenko, E.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography // *Polym. Sci. Ser. D*, 2017, V. 10, P. 241–243. <https://doi.org/10.1134/S1995421217030212>.
30. Лямкин Д.Н., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. // *Пластические массы*, 2012, №2, с.25–28.
31. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет. // *Пластические массы*, 2012, №2, с.34–39.

Конформационный подход к механизмам кристаллизации кремнийорганических жидкостей марки ПМС в неоднородном температурном поле

Conformational approach to the crystallization mechanisms of organosilicon liquids of PMS brand in a non-uniform temperature field

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

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

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

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education

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

vnukovasv@vgtu.ru

В статье на примере кремнийорганических жидкостей марки ПМС показана возможность применения конформационного подхода для описания кинетики кристаллизации при фазовых переходах расплав–кристалл в неоднородном температурном поле и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации. Установлено, что кривая зависимости среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганического полимера содержит три участка, на каждом из которых действует свой механизм кристаллизации.

Ключевые слова: конформационный подход, полиметилсилоксановые жидкости, макромолекула, механизм кристаллизации

The possibility of using the conformational approach to describe the crystallization kinetics during melt-crystal phase transitions in an inhomogeneous temperature field and to determine the molar mass range corresponding to a change in the crystallization mechanism is shown using the example of PMS brand organosilicon liquids. It is established that the curve of dependence of the mean square of the dipole moment of a macromolecule on the average molar mass of an organosilicon polymer contains three sections, each of which has its own crystallization mechanism.

Keywords: conformational approach, polymethylsiloxane fluids, macromolecule, crystallization mechanism

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-36-38

Конформационный подход к решению задач о влиянии геометрии цепи макромолекулы на различные свойства полимеров широко применяется в физике и химии полимеров. Например, в работе [1] рассматривается влияние молекулярных конформаций на оптоэлектронные свойства сопряженных полимеров. В работах [2, 3] конформационный подход используется для получения полимерных материалов с необходимыми механическими свойствами. Влияние порядка конформации на газоразделительные свойства полиэфиримидных пленок и возможность выбора структурных критериев, отражающих все конформационные изменения в элементарном звене, показаны в работе [4]. В статье [5] показано, что количественное описание отклоняющихся от равновесия конформаций цепей позволяет установить связь между изменениями на молекулярном уровне и макроскопическим поведением полимерных продуктов. В работе Т.М. Бирштейн [6] сделан обзор конформаций и рассмотрены теории конформационных переходов различных типов в макромолекулах.

Важнейшей информацией при практическом использовании гибкоцепных полимеров является изменение структуры при наличии внешних воздействий.

Цель настоящей работы – на примере кремнийорганических жидкостей рассмотреть возможность применения конформационного подхода для определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации при фазовых переходах расплав–кристалл в неоднородном температурном поле.

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) представляют собой полимеры линейного строения общей формулы



с различной степенью полимеризации n [7]. В зависимости от величины n вязкость ПМС может меняться в широком интервале

значений от 0,65 мм²/с до 10⁶ мм²/с. Отличием этого ряда полимеров от других кремнийорганических жидкостей является слабая зависимость их вязкости от температуры [8]. Спиралеобразные молекулы ПМС образуют клубки по мере понижения температуры, при этом тепловое движение молекулярных цепей замедляется, межмолекулярное взаимодействие изменяется вследствие внутренней компенсации диполей и наружной ориентации СН₃-групп [8–10]. Такая структурная особенность ПМС в значительной мере объясняет слабую зависимость их физических свойств от температуры и определяет широкую область применения [7, 8]. Но все это справедливо для областей температур $T > 210$ К. В работах [11, 12] показано, что в области температур $T < 210$ К жидкости ПМС переходят в частично кристаллическое состояние, образуя кристаллическую ячейку моноклинной сингонии, что является основанием отнести эти материалы к пироэлектрикам [13]. Кроме того, нахождение любого полимера в реальных условиях предполагает различие температур в разных частях его объема, т.е. возникает неоднородное температурное поле, приводящее к возникновению электрического поля термического происхождения [14, 15].

Основной кинетический фрагмент в цепи макромолекулы ПМС представляет собой диполь Si–O, конформационный скелет которого рассматривается в монографии П. Флори [16] (рис. 1). Попадая в электрическое поле, в конформации цепи макромолекулы углы θ_a изменяются в результате ориентационной поляризации, следовательно, изменяются проекции дипольных моментов на направление вектора напряженности электрического поля E , приводя к изменению поверхностной плотности связанных зарядов, т.е. поляризованности P .

В работах [14, 15] построена модель, позволяющая определить напряженность внутреннего электрического поля в полимерах,

находящихся в неоднородном температурном поле. Особенностью этой модели является то, что полимерные структуры могут находиться одновременно в нескольких фазовых состояниях [13, 16]. Исходя из этого, концентрация n_1 кристаллитов на расстоянии x от центра кристаллизации определяется выражением [17]

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{G}{R}x\right), \quad (1)$$

где n_0 – максимально возможная концентрация кристаллитов в образце; G – скорость роста кристаллитов; R – коэффициент диффузии аморфной части полимера.

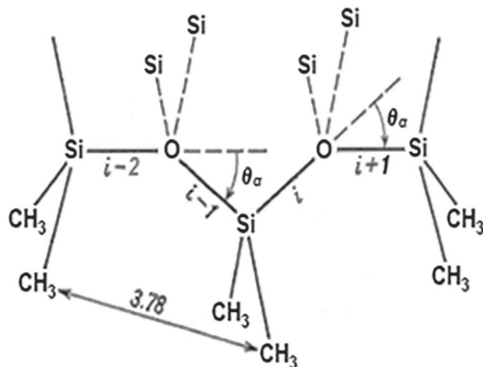


Рис. 1. Конформация цепи ПМС.

В неоднородном температурном поле происходит тепловое расширение, приводящее к деформациям:

$$\alpha \Delta T = \frac{\Delta x}{x}, \quad (2)$$

где α – коэффициент теплового расширения; ΔT – интервал температур, обеспечивающий необходимый градиент.

Степень кристалличности для интервала температур ΔT определяется из соотношения

$$\eta = \frac{n_1}{n_0}, \quad (3)$$

тогда с учетом (1) и (2) получим

$$\eta = \exp\left(-\frac{G}{R}x(1+\alpha\Delta T)\right) = \eta_0 \exp\left(-\frac{G}{R}x\alpha\Delta T\right), \quad (4)$$

где $\eta_0 = \exp\left(-\frac{G}{R}x\right)$.

В монографии [13] показано, что при деформации кристаллитов вследствие теплового расширения для большинства кремнийорганических полимеров в области спонтанной поляризованности возникает электрическое поле термического происхождения, напряженность E которого определяется соотношением

$$E = \eta_0 \exp\left(-\frac{G}{R}x\alpha\Delta T\right) \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1)\epsilon_0}, \quad (5)$$

где γ – пирозлектрический коэффициент; ϵ – диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Полагая, что степени кристалличности η кремнийорганических жидкостей различных вязкостей имеют близкие значения, будем считать, что $\eta \approx 0,89$, тогда из (5) с учетом (4) следует

$$E = \eta \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1)\epsilon_0}. \quad (6)$$

В работах [18, 19] на основе конформационного подхода получено выражение для среднего значения квадрата дипольного момента $\langle \vec{p}^2 \rangle$ макромолекулы:

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kTP}{N_A \rho E} \langle M \rangle, \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана; P – поляризованность при температуре T ; $\langle M \rangle$ – средняя молярная масса; N_A – число Авогадро; ρ – плотность полимера.

Подставляя (6) в (7), получим

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kTP(\epsilon - 1)\epsilon_0}{N_A \rho \eta \Delta T} \langle M \rangle. \quad (8)$$

В таблице 1 в рамках нашей модели приведена численная оценка среднего квадрата дипольного момента макромолекул для различных марок ПМС при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле с градиентом $\nabla T = 0,5 \cdot 10^3$ К/м для образцов толщиной 70 мкм с учетом значений величин, входящих в формулу (8) [7, 8, 11, 12]. Соответствующий график зависимости среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганических жидкостей различных марок ПМС в неоднородном температурном поле представлен на рис. 2.

Таблица 1. Значения величин, характеризующих процесс кристаллизации кремнийорганических жидкостей различных марок ПМС.

Марка ПМС	γ , 10^{-6} Кл/(м ² ·К)	ρ , кг/м ³	$T \cdot P$, 10^{-2} К·Кл/м ²	ϵ	$\langle M \rangle$, кг/моль	$\langle \vec{p}^2 \rangle$, 10^{-51} Кл ² ·м ²
ПМС-30	0,79	960	4,8	2,7	2792	6,1047
ПМС-40	0,85	970	4,8	2,7	2879	5,5704
ПМС-50	1,12	970	5,5	2,8	2967	5,5828
ПМС-100	1,15	980	7,5	2,9	3238	8,0866
ПМС-400	1,26	980	5,9	2,9	3817	6,7745
ПМС-1000	1,27	990	5,3	3,0	4230	7,0431

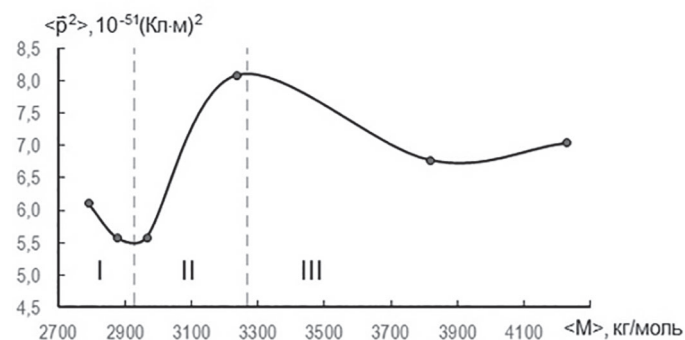


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганических жидкостей марки ПМС.

График имеет ярко выраженные экстремумы, которые логично объяснить сменой механизма кристаллизации. Аналогичное поведение было получено для зависимости поляризованности полиэтиленоксида при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле от молекулярной массы в работе [20]. Полученную зависимость можно разбить на три участка, которые описывают кинетику кристаллизации:

I – кристаллизация с вытянутыми цепями (КВЦ) – уменьшение величины среднего квадрата дипольного момента связано с увеличением вязкости и уменьшением подвижности кинетических фрагментов;

II – в точке $\langle M \rangle \approx 2900$ кг/моль (критическая масса [7]) происходит смена механизма кристаллизации от КВЦ к кристаллизации со сложенными цепями (КСЦ);

III – при значениях $\langle M \rangle > 3200$ кг/моль появляется физическая сетка узлов зацепления, что приводит к уменьшению подвижности фрагментов цепи макромолекулы.

В результате проведенных исследований получено, что зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от молярной массы наглядно отражает изменение механизма кристаллизации линейных полимеров от кристаллизации с выпрямленными цепями к кристаллизации со сложенными цепями. Показано, что критической массой для ПМС является $\langle M \rangle = 2900$ кг/моль, что согласуется с данными работы [7]. При молярных массах, больших 3200 кг/моль, уменьшение величины среднего квадрата дипольного момента обусловлено образующейся физической сеткой узлов зацепления.

Таким образом, предложенный подход можно использовать для описания кинетики кристаллизации полимеров линейного строения и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации.

Литература

1. Botiz, I. Influence of Molecular Conformations and Microstructure on the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers / I. Botiz, N. Stingelin // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, №3. – P. 2273–2300. – DOI 10.3390/ma7032273.
2. Macromolecule conformational shaping for extreme mechanical programming of polymorphic hydrogel fibers / X.Q. Wang, K.H. Chan, W. Lu [et al.] // *Nat Commun*. – 2022. – Vol. 13, №1. – Art. No. 3369. – DOI 10.1038/s41467-022-31047-3.
3. Hansoge, N.K. Effect of Polymer Chemistry on Chain Conformations in Hairy Nanoparticle Assemblies / N.K. Hansoge, S. Ketten // *ACS Macro Letters*. – 2019. – Vol. 8, №10. – P. 1209–1215. – DOI 10.1021/acsmacrolett.9b00526.
4. The Effect of Conformation Order on Gas Separation Properties of Polyetherimide Ultem Films / J. Kostina, S. Legkov, A. Kolbeshin [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, №7. – Art. No. 1578. – DOI 10.3390/polym12071578.
5. Reiter, G. The memorizing capacity of polymers / G. Reiter // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 152, №15. – Art. No. 150901. – DOI 10.1063/1.5139621.
6. Бириштейн, Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы / Т.М. Бириштейн // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2019. – Т. 61. – №6. – С. 542–552. – DOI 10.1134/S2308112019060014.
7. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремний-органических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.
8. Скороходов, И.И. Поведение жидкостей марок ПМС при низких температурах / И.И. Скороходов, З.В. Шуралева, С.Ф. Чистов. – Черкасск, 1976. – Деп. в ОНИИТЭХ 12.07.1976 №103.
9. Манделькern, Я. Кристаллизация полимеров / Я. Манделькern. – Ленинград: Химия, 1966. – 336 с.
10. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. – Ленинград: Химия, 1977. – 238 с.
11. Matveev, N.N. Pyroelectric properties of polymer materials in crystallization – melting phase transitions / N.N. Matveev, A.S. Sidorkin // *Physics of the Solid State*. – 1994. – Vol. 36, №8. – P. 1326–1328.
12. Матвеев, Н.Н. Термополяризация кремнийорганических полимеров при переходах кристаллизация-плавление / Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин // *Физика твердого тела*. – 1994. – Т. 36. – №9. – С. 2791–2794.
13. Матвеев, Н.Н. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокomпозиционных материалах в неоднородном температурном поле. / Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова; М-во науки и высшего образования РФ. ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2022. – 311 с. – ISBN 978-5-7994-0970-8.
14. Коротких, Н.И. Электрические поля термического происхождения в кристаллизующихся полимерах / Н.И. Коротких, Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74. – №9. – С. 1370–1372.
15. Методика получения неоднородного температурного поля для исследования поляризационных эффектов в кристаллизующихся полимерах / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, Н.Н. Матвеев [и др.] // *Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004) : материалы X международной конференции, Санкт-Петербург, 23–27 мая 2004 года* / Ответственный редактор: Гороховатский Ю.А. – Санкт-Петербург: Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 2004. – С. 295–297.
16. Флори, П. Статистическая механика полимерных молекул / П. Флори. – Москва: Мир, 1971. – 440 с.
17. Ельяшевич, Г.К. Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел / Г.К. Ельяшевич, В.Г. Баранов, С.Я. Френкель // *Физика твердого тела*. – 1974. – Т. 16. – №7. – С. 2075–2077.
18. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // *Пластические массы*. – 2021. – №1–2. – С. 44–45. – DOI 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45.
19. Средний квадрат дипольного момента макромолекулы как функция упорядоченности ее мономерных единиц / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // *Пластические массы*. – 2021. – №9–10. – С. 30–33. – DOI 10.35164/0554-2901-2021-9-10-30-33.
20. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава / Н.Н. Матвеев, Н.И. Борисова, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – №10. – С. 1911–1915. – DOI 10.21883/FTT.2018.10.46517.124.

Применение инновационных полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфида в конструкции устройств электропитания

Application of innovative polymer composite materials based on polyphenylene sulfide in the design of power supply devices

П.А. ЩЕГЛОВ¹, Д.А. САМСОНОВ¹, А.Б. ПАВЛЕНКОВ¹, Ю.М. СИДОРОВ¹, А.В. САМОЯДОВ²

P.A. SHCHEGLOV¹, D.A. SAMSONOV¹, A.B. PAVLENKOV¹, YU.M. SIDOROV¹, A.V. SAMORYADOV²

¹ Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Прибор» имени С.С. Голембиовского», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия

¹ Joint Stock Company «Scientific production association «Pribor» named after S.S. Golembiovsky», Moscow, Russia

² Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
d@samsonov-work.ru

Отечественные стеклонаполненные материалы на основе полифениленсульфида впервые применены в качестве конструкционного материала деталей миниатюрных устройств электропитания на основе резервных химических источников тока. Показаны преимущества данных материалов по сравнению с традиционными прессматериалами, основные из которых заключаются в повышении прочности конструкции, снижении дефектности деталей, уменьшении количества брака, улучшении технико-экономических показателей производства. Применение материалов на основе полифениленсульфида позволило разработать источники тока с рекордно малым временем активации и создать высокотехнологичное промышленное производство устройств электропитания.

Ключевые слова: полифениленсульфид, полимерный композиционный материал, переработка, литье под давлением, промышленное применение, химический источник тока

Russian glass-filled materials based on polyphenylene sulfide were used for the first time as a structural material of parts of miniature power supply devices based on stand-by chemical current sources. The advantages of these materials over traditional press materials are shown, the main of which are increased structural strength, reduced defectiveness of parts, reduced number of rejects, improved technical and economic production indicators. The application of polyphenylene sulfide-based materials allowed developing of power sources possessing unprecedented short activation time and building the high-tech industrial production of power supply devices..

Keywords: polyphenylene sulfide, polymer composite material, processing, injection molding, industrial application, chemical power source.

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-39-43

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост потребления композиционных материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) для изготовления ответственных деталей и покрытий в технике, эксплуатируемой в экстремальных условиях, к которой предъявляются повышенные требования точности и надежности, в том числе в изделиях электроники и электротехники, автомобилестроения, химического машиностроения, авиационной и космической техники. В настоящее время материалы на основе ПФС производят во всем мире более 30 компаний, объем годового производства достиг 250 тысяч тонн, а номенклатура марок превысила 100 наименований [1–5].

Анализ марочного ассортимента ведущих производителей материалов на основе ПФС [1, 3–9] показывает, что более 2/3 выпускаемых ведущими производителями материалов на основе ПФС, предназначенных для переработки методом литья под давлением, приходится на композиции с 40 мас.% содержанием стекловолокна. Остальная часть ассортимента приходится на композиты, наполненные углеродными, базальтовыми и др. волокнами, а также на высоконаполненные (до 70 мас.%) материалы, как правило, включающие стекловолокно (40–55 мас.%) и минеральный наполнитель (15–30 мас.%), предназначенные для изготовления толстостенных деталей методами литья под давлением или прессования [6–9].

До последнего времени ПФС и композиционные материалы на его основе в РФ не производились, а спрос на них постоянно возрастал и удовлетворялся за счет поставок по импорту. Освоение с 2018 г. опытно-промышленного производства перерабатываемых литьем под давлением стеклонаполненных ПФС товарного знака ТЕРМОРАН®, разработанных компанией ООО «Терморан»

в содружестве с ООО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК» и МЦАИ РАН, и организация с 2020 г. серийного производства композиционных литьевых материалов товарных знаков ТЕРМОРАН® и Т-Клид® на ООО «ТЕХПРОМ-НГС» мощностью до 2500 тонн в год способствовали широкому внедрению указанных материалов в самых различных областях применения.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды отечественного производства обладают совокупностью свойств, которые являются критическими для их применения в ответственных деталях с повышенными требованиями по надежности функционирования. Они характеризуются высокой стабильностью и сохраняемостью свойств при длительном хранении и стойкостью к внешним воздействиям [10–11]. Их технологические характеристики как литьевых материалов обеспечивают создание эффективных крупносерийных производств изделий. Воспроизводимые и стабильные значения технологической усадки позволяют изготавливать детали повышенной размерной точности, а высокая текучесть расплава позволяет изготавливать миниатюрные, тонкостенные детали, а также детали сложной геометрической формы [12].

Уникальное сочетание эксплуатационных и технологических свойств по сравнению с традиционными конструкционными полимерными материалами (стекловолокнистыми на основе фенолоформальдегидного связующего, стеклонаполненными полиамидами и др.) явилось обоснованием проведения работ по применению отечественных стеклонаполненных ПФС в новых устройствах электропитания на основе резервных химических источников тока, разрабатываемых АО «НПО «Прибор» имени С.С. Голембиовского». Результаты проведенных опытных работ изложены в данной публикации.

Объекты и методики исследований

В качестве объектов исследований нами использованы:

- 1 – пресс-материал марки АГ-4В, ГОСТ 20437-89;
- 2 – пресс-материал марки ДСВ-2-Л, ГОСТ 17478-95;
- 3 – полиамид стеклонаполненный марки ПА66-КС, сорт высший, ОСТ 6-11-498-79;
- 4 – полифениленсульфид стеклонаполненный марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018.

Для проведения испытаний прочностных свойств анализируемых материалов были изготовлены стандартные образцы в виде брусков размером $(80 \pm 2) \times (10,0 \pm 0,2) \times (4,0 \pm 0,2)$ мм. Стандартные образцы из пресс-материалов АГ-4В и ДСВ-2-Л изготовлены с применением пресса ПГ-60: давление литьевого прессования 160–210 МПа; время выдержки при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$ под давлением 25–30 мин; последующая термообработка при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч. Из полученных заготовок диаметром 20 мм методом механической обработки изготавливали стандартные образцы.

Образцы из стеклонаполненных ПФС изготовлены методом литья под давлением на термопластавтомате класса «мини» марки Babyplast® с номинальным объемом впрыска 20 см^3 и максимальным давлением литья 125 МПа, снабженном автоматической сушилкой марки Moretto® с влагоотделением на цеолитах, при следующих технологических параметрах: давление впрыска – 125 МПа, температура литья – 300°C , температура пресс-формы – 130°C , время выдержки под давлением – 4 с, время охлаждения в прессформе – 30 с.

Образцы после изготовления кондиционировали при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 50% в течение 16–24 ч, после чего подвергали испытаниям в тех же условиях. Изгибающее напряжение при разрушении определяли по ГОСТ 4648-2014 на универсальных испытательных машинах Instron® TT-ДМ или 3382. Скорость движения траверсы 2 мм/мин. За результат принимали среднее значение, полученное на шести образцах. Ударную вязкость по Шарпи определяли по ГОСТ 4647-2015 (без надреза) на маятниковом копре 2083 КМ-0,4 ГОСТ 10708-82. Скорость движения маятника 2,9 м/с. За результат принимали среднее значение, полученное на семи образцах.

Результаты и их обсуждение

Сравнение основных физико-механических характеристик материалов марки ТЕРМОРАН, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018, с традиционными конструкционными материалами, использовавшимися ранее в конструкциях устройств электропитания, представлено на рис. 1, свидетельствует о том, что по большинству показателей новые материалы превосходят ранее применявшиеся.

Резервные химические источники тока в комплексе с электронными устройствами обработки и передачи сигналов применяются в системах аварийного автономного электроснабжения, пожаротушения, обеспечения безопасности и экстренной сигнализации, в аварийно-спасательных системах. Условия эксплуатации источников тока и электронных устройств в широком диапазоне температур, в том числе в экстремальных условиях холодного и жаркого климата Земли, а также при воздействии повышенных статических и ударных механических нагрузок, предъявляют дополнительные требования к применяемым конструкционным материалам.

Конструкция источника тока разработана АО «НПО «Прибор» имени С.С. Голембиовского» [13]. Сложность элементов конструкции устройств электропитания на основе резервных источников тока заключается в их малых размерах, повышенной размерной точности, сложной геометрической форме с наличием малоразмерных структурных элементов – тонких стенок толщиной 0,4–0,5 мм, канавок глубиной 0,2–0,5 мм, отверстий диаметром 0,7 мм. Габаритные размеры деталей составляют от 6 до 18 мм, их масса – от 0,18 до 3,72 г.

Технология формования деталей устройств электропитания сложной геометрической формы из пресс-материалов основана на применении метода литьевого прессования, в процессе которого материал при его течении испытывает значительные дефор-

мации сдвига. Отформованные таким образом заготовки деталей подвергают механической доработке для формирования малоразмерных структурных элементов, которые не могут быть получены при прессовании. Указанные особенности изготовления деталей устройств электропитания могут существенно влиять на физико-механические характеристики материала. Для оценки влияния условий изготовления деталей на фактически достигаемые механические характеристики пресс-материалов изготовление стандартных образцов было проведено в условиях, приближенных к условиям изготовления деталей.

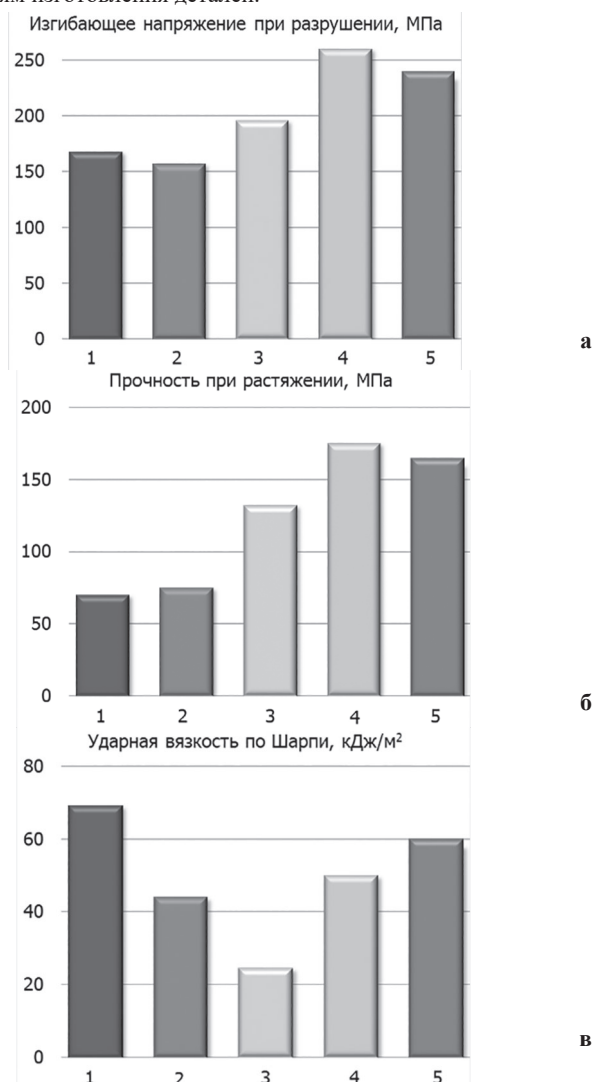


Рис. 1. Сравнение минимальных допустимых значений основных физико-механических характеристик полимерных материалов: 1 – пресс-материал марки АГ-4В; 2 – пресс-материал марки ДСВ-2-Л; 3 – полиамид стеклонаполненный марки ПА66-КС; 4 – полифениленсульфид стеклонаполненный ТЕРМОРАН ПФС СВ-40; 5 – полифениленсульфид стеклонаполненный марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП.

Сравнение физико-механических характеристик образцов из стеклонаполненного ПФС, изготовленных методом литья под давлением, с уровнем свойств пресс-материалов, изготовленных по ранее применяемой технологии производства деталей (литьевым прессованием и механической доработкой), свидетельствует об относительно невысоком уровне реализации свойств пресс-материалов в деталях и показывает многократное превосходство прочностных характеристик новых литьевых материалов в изделиях (рис. 2). Низкий уровень физико-механических характеристик пресс-материалов в результате литьевого прессования с последующей механической обработкой обусловлен, на наш взгляд, высокой чувствительностью стекловолоконитов на основе фенолоформальдегидной смолы к деформации сдвига при литьевом прессовании и к образованию дефектов при механической обработке.

Детали серийного производства из пресс-материалов изготовлены по технологии, аналогичной приведенной выше для стандартных образцов; отличие состоит лишь в том, что время

выдержки под давлением корректировали в диапазоне 15–30 мин в зависимости от массы деталей. Условия литья под давлением деталей из полифениленсульфида стеклонаполненного марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП «в размер» аналогичны указанным выше для стандартных образцов.

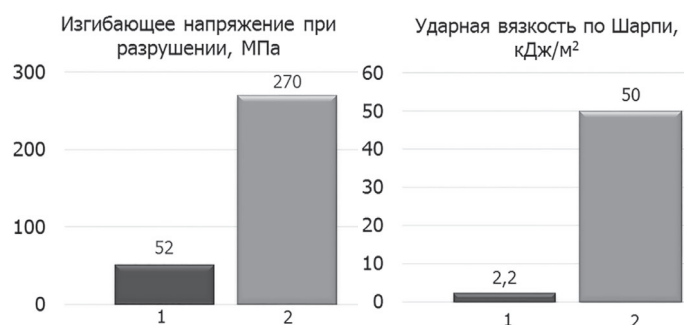


Рис. 2. Физико-механические характеристики образцов пресс-материала ДСВ-2-Л (1), изготовленных по ранее применяемой технологии изготовления деталей, и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 (2), изготовленных методом литья под давлением.

Технология литья под давлением деталей из стеклонаполненного ПФС реализована в условиях промышленного производства. Внешний вид некоторых деталей серийного производства из стеклонаполненного ПФС приведен на рис. 3.

Сравнение технологических процессов изготовления деталей (таблица 1) наглядно демонстрирует четырехкратное сокращение количества технологических операций и значительное (на порядок) уменьшение времени изготовления деталей при использовании в производстве современных материалов, перерабатываемых методом литья под давлением, в том числе за счет существенного увеличения стабильности технологического процесса, степени его автоматизации, производительности и кратного уменьшения трудоемкости и себестоимости изготовления.

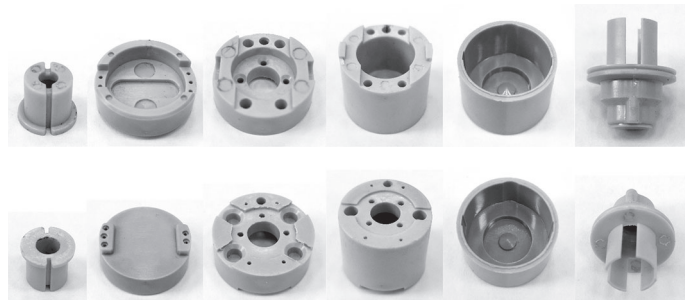


Рис. 3. Внешний вид миниатюрных деталей из полифениленсульфида стеклонаполненного марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ПФС СВ-40УП.

Внедрение материалов на основе ПФС товарного знака ТЕРМОРАН позволило существенно повысить эффективность технологических процессов (таблица 2, в которой приведены значения показателей, усредненные по различным деталям) и создать серийное производство деталей методом литья под давлением «в размер», то есть без дополнительной механической обработки, с годовой производительностью более 300 тысяч деталей в год при минимальных затратах на техническое перевооружение производства.

Отличные технологические свойства материалов на основе ПФС позволили применить тоннельные (отрывные) литники с точечным впускным каналом и площадью сечения отрывной части менее 0,1 мм², которые удаляются автоматически в цикле литья при извлечении деталей из пресс-формы.

Улучшение условий труда и охраны окружающей среды обеспечено отсутствием выбросов вредных веществ и возможностью утилизации отходов производства путем их дробления и повторной переработки.

Качество изготовленных деталей по показателю степени их дефектности определяли цветным капиллярным методом дефектоскопии по ГОСТ 18442-80. В качестве пенетранта использовали раствор красителя метилового красного в этиловом спирте, обеспечивающий видимый контраст дефектов в материале, проницаемых для жидкости. После обработки в пенетранте детали разрезали и выявляли внутренние дефекты с помощью микроскопа Saike® Digital SK2126HDMI-T2.

Таблица 1. Сравнение технологических процессов изготовления деталей из пресс-материалов и стеклонаполненных полифениленсульфидов.

Наименование технологической операции изготовления деталей	Технологическая операция производства деталей для материалов	
	Пресс-материал	Полифениленсульфид стеклонаполненный
1. Сушка материала	–	+
2. Загрузка материала в бункер термопластавтомата	–	+
3. Дозирование материала	+	–
4. Сборка пресс-формы	+	–
5. Загрузка материала в загрузочную камеру пресс-формы	+	–
6. Загрузка пресс-формы в сушильный шкаф	+	–
7. Нагрев пресс-формы в сушильном шкафу (продолжительность 30–60 мин)	+	–
8. Выгрузка пресс-формы из сушильного шкафа	+	–
9. Очистка оформляющих полостей пресс-формы и обработка их силиконовой смазкой	+	–
10. Установка пресс-формы в пресс	+	–
11. Прессование с выдержкой под давлением (продолжительность 15–30 мин)	+	–
12. Литье под давлением (продолжительность цикла 1 мин)	–	+
13. Разборка пресс-формы и извлечение деталей	+	–
14. Очистка пресс-формы	+	–
15. Упрочняющий отжиг деталей в сушильном шкафу (продолжительность 3–4 ч)	+	–
16. Группа слесарных операций – удаление литников, зачистка мест удаления литников, снятие заусенцев, притупление острых кромок	+	– + (только удаление заусенцев)
17. Промежуточный контроль качества	+	–
18. Группа операций механической доработки – сверлильные операции, калибровка отверстий, зачистка заусенцев, токарные и фрезеровочные операции	+	–
19. Обеспыливание – обдувка деталей сжатым воздухом	+	–
20. Контроль качества	+	+

Проведенная сравнительная оценка качества изготовленных деталей по степени их дефектности свидетельствует о существенном улучшении показателей дефектности в случае применения новых материалов на основе ПФС (рис. 4). В деталях, полученных по традиционной технологии из прессматериалов, наблюдается большое число дефектов, имеющих вид следов течения потоков и представляющих собой локальные неплотности материала и протяженные поры, проницаемые для жидкости. В деталях, полученных из новых материалов, данные дефекты отсутствуют.

Изготовленные детали были подвергнуты натурным испытаниям в составе резервных источников тока в реальных условиях эксплуатации при температуре от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$. Объем опытных партий составил не менее 200 штук для каждого материала.

Таблица 2. Сравнение характеристик внедренной технологии с применением материалов на основе полифениленсульфида и применяемой ранее технологии с применением пресс-материалов.

Наименование показателя	Единица измерения	Технология	
		Ранее применяемая	Новая
Выработка за 8-часовую смену	шт.	60	600
Степень автоматизации технологического процесса	%	5	75
Классы опасности веществ по ГОСТ 12.1.005-88, выделяющихся при переработке	—	2, 3, 4	3, 4
Среднее количество операций технологического процесса	—	20	5
Расход электроэнергии (для основного оборудования) на изготовление 1 детали	Вт·ч	300	60
Длительность основной операции формования	мин	22,5	0,8
Длительность выполнения программы производства 5000 деталей (для одной единицы оборудования при односменном режиме работы)	рабочие дни	81	9

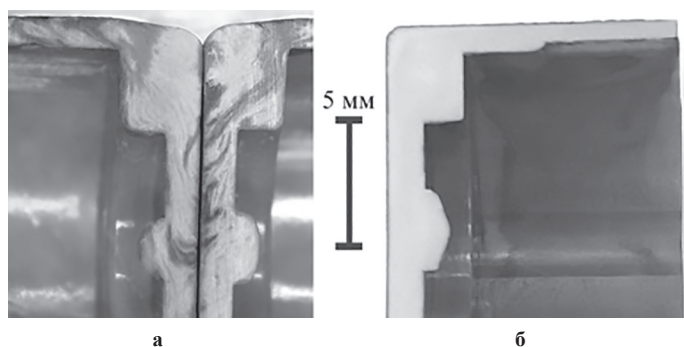


Рис. 4. Фотографии продольного разреза корпусов источника тока, изготовленных из пресс-материала АГ-4В (а) и материала ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 (б), после обработки раствором пенетранта.

Испытания деталей на функционирование в составе источников тока показали, что в случае применения прессматериалов наблюдается большая доля изделий (свыше 10%), не выдержавших испытаний вследствие коррозионного растрескивания корпусов под действием агрессивной среды (электролита) и повышенного давления внутри источника тока, что приводит к отказу устройств электропитания и сопряженных с ними электронных устройств. Фотография характерного дефекта корпусов из пресс-материала АГ-4В при испытаниях приведена на рис. 5. Источники тока с корпусами, изготовленными из материалов на основе ПФС (рис. 6), обеспечили безотказное функционирование изделий.

Высокие прочностные характеристики деталей из стеклонаполненного ПФС и качество их изготовления значительно повысили эксплуатационную стойкость к статическим и ударным нагрузкам и воздействию кислотного электролита, что обеспечило герметичность и сохранность источников тока в условиях эксплуатации, а также надежность их функционирования.

Поскольку материалы на основе ПФС проявляют свойства антифрикционных самосмазывающихся трибостойких материалов [14], применение стеклонаполненных ПФС в изготовлении направляющих элементов для движущихся деталей, как показали испытания, увеличило скорость активации и надежность функционирования источников тока, а также обеспечило рекордное сокращение времени их выхода на рабочий режим генерации электроэнергии до значений менее 35 мс (рис. 7).



Рис. 5. Внешний вид поверхности корпуса источника тока, изготовленного из пресс-материала АГ-4В (трещина с протекавшим электролитом, образовавшаяся на месте дефекта типа стыка потоков материала).



Рис. 6. Миниатюрный резервный источник тока ампульного типа.

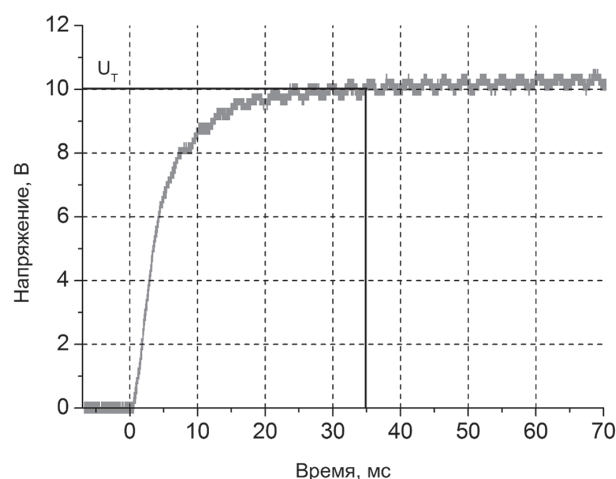


Рис. 7. Разрядная кривая источника тока, изготовленного из стеклонаполненного ПФС, при температуре -50°C и силе тока 10 мА (U_T – требуемое минимальное напряжение 10 В).

Заключение

В результате проведенных работ показано, что впервые осуществленное применение инновационных отечественных композиционных полимерных материалов на основе ПФС товарного знака ТЕРМОРАН для изготовления ответственных деталей миниатюрных устройств электропитания для резервных химических источников тока позволило создать их высокотехнологичное промышленное производство с годовой производительностью более 300 тысяч деталей в год при существенном улучшении технико-экономических показателей производства и минимальных затратах при переходе на новые материалы.

Применение материалов на основе ПФС взамен применявшихся пресс-материалов позволило повысить прочностные характеристики и качество изготавливаемых деталей, герметичность и сохранность источников тока в условиях эксплуатации, надежность их функционирования, и разработать устройство электропитания с рекордно малым временем активации.

Литература

1. Йохэннинг Ф. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. – №12. – С. 40–44.

2. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. – 2013. – №10(109). – С. 24–30.
3. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. – Москва, 24–27 января 2017. – URL: <https://plastinfo.ru>.
4. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall investigation of poly(phenylene sulfide) from synthesis and process to applications – A review // *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley-VCH Verlag. 2019. V. 304, No.5. P. 1–27.
5. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость // *Пластические массы*. – 2020. – №5–6. – С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
6. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия. 2006. – 624 с.
7. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии. 2009. – 660 с.
8. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам (Электронный ресурс). – URL www://barvinsky.ru
9. База полимеров (Электронный ресурс) – URL: <https://plastinfo.ru>.
10. Саморядов А.В., Усенко Е.С. Высокотермостойкие композиционные материалы ТЕРМОРАН для изделий аэрокосмической техники // IV Всероссийская научно-техническая конференция. «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». Материалы конференции. г. Москва, 26 августа 2019 г.» – М.: ВИАМ ГНЦ РФ, 2019. – С. 164–177.
11. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов // *Российский химический журнал*. – 2020. – т. 64. – №4. – с. 3–19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1.
12. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // *Пластические массы*. – 2020. – №3–4. – С. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
13. Пат. 2487313 Российская Федерация, МПК F42C19/12. Энергосодержащий источник тока / Голембиовский В.С., Есиев Р.У., Колпащиков Ю.В., Павленков А.Б., Чижевский О.Т.; заявитель и патентообладатель ОАО «НПО «Прибор». – № 2012103648/03; заявл. 03.02.2012; опубл. 10.07.2013. Бюл. № 19.
14. Горошков М.В. Закономерности и особенности трения гетероцепных термопластов. Дис. канд. хим. наук. Москва: ИНЭОС РАН, 2020. – 145 с.

Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации

Development of elastic polishing materials for the process of chemical-mechanical planarization

Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ, Е.С. БОКОВА, Г.М. КОВАЛЕНКО

D.I. TERASHKEVICH, E.S. BOKOVA, G.M. KOVALENKO

Российский Государственный университет им. А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия

A.N. Kosygin Moscow State University of Design and Technology, Moscow, Russia

terahkevi-h-di@rguk.ru

В работе приведены результаты разработки условий получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

Ключевые слова: химико-механическая планаризация, полировальные материалы, полируемые пластины, полиуретаны, пористая структура, структурообразование.

The paper presents the results of the development of conditions for the production of elastic polishing materials based on solutions of polyethyuretan, for the chemical-mechanical planarization of semiconductor silicon wafers.

Keywords: chemical-mechanical planarization, polishing materials, polished plates, polyurethanes, porous structure, structure formation.

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-44-48

Введение

Одной из перспективных областей применения полимерных материалов является процесс химико-механической планаризации (ХМП) как неотъемлемая составляющая производства интегральных схем, а также элементов приборов и устройств для микроэлектроники [1–3]. Речь идет о расходных полировальных материалах, как эластичных, так и жестких, которые могут быть получены разными технологическими способами [4–7].

В настоящий момент в России отсутствует собственное производство полировальных материалов для процесса ХМП, а приобретение зарубежных образцов затруднено в связи с санкциями, наложенными на ведущих производителей микроэлектроники. Это вызывает необходимость проведения исследований по разработке отечественных аналогов полировальных дисков для планаризации полупроводниковых пластин.

При постановке настоящей работы был применен эмпирический подход, согласно которому за основу для прототипирования были взяты образцы ведущих мировых производителей расходных материалов для микроэлектроники, такие как IC 1000 (производства DOW, США), Politex (производства DuPont, США), аналог IC 1000 (производства Китай), DOW IC 1010 (производства DOW, США), TWI-817 (производства Thomas West, США), Fujibo 804 CSM (производства Fujibo, Япония).

Согласно этому подходу, в ранее проведенных исследованиях [4–6] был осуществлен детальный структурный анализ перечисленных материалов, констатируется наличие тех или иных структурных признаков, установлена взаимосвязь между составом исходных полимерных композиций и свойствами полировальных материалов на их основе.

Цель работы – разработка условий получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

Объекты исследования

За прототип при разработке эластичного полировального материала для процесса ХМП был взят материал TWI-817, представляющий собой нетканое полотно, пропитанное полимерным связующим. В основу производства этого материала положен

метод фазового разделения растворов полиэфируретанов в среде нерастворителя.

Для получения экспериментальных образцов использовали нетканые волокнистые материалы (ОАО «Монтем») на основе полиэфирных волокон толщиной 1,7 дтекс и длиной 38 мм. Материал получали механическим способом формирования холста на приставке чесального агрегата «Шпинбау» (Германия) с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия) при плотности иглопрокалывания 700 игл/см². Толщина нетканых полотен составляла 4±0,5 мм, поверхностная плотность – 850 г/м².

Для пропитки нетканых основ использовали растворы ПЭУ марки Витур Р0512 (НПО «Полимерсинтез», г. Владимир) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира полиэтиленбутиленгликольадипината, этиленгликоля при соотношении NCO:ОН, равном 3:1. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 30000. Содержание сухого остатка – 25±1%. В работе использовали 20% раствор ПЭУ в ДМФА. В качестве растворителя ПЭУ использовали N,N-диметилформамид, $t_{пл} = -61^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 153^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{25} = 0,9445$, $n_{D}^{20} = 1,4269$, совместимый с водой и органическими растворителями. В качестве модифицирующей добавки применяли глицерин (1,2,3-триоксипропан), $t_{пл} = 17,9^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 290^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{25} = 1,2604$, $n_{D}^{20} = 1,4747$, растворимый в воде.

В качестве объекта для химико-механической планаризации применяли пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм с оксидным слоем толщиной 5000Å. В качестве химически активной абразивной суспензии использовали водную суспензию диоксида кремния марки Klebosol 30m50.

Методы исследования

Для анализа микроструктуры поперечного сечения и лицевой поверхности образцов полировальных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки Tescan VEGA 3 SBH с электронной пушкой с вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и увеличением от 4,5 до 1 000 000.

Твердость образцов измеряли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу – тип А; плотность материалов ρ , г/см³, определяли весовым методом.

Сжимаемость определяли на образцах размером 2×2 см при нагрузке 100 и 900 г. Толщину образцов измеряли индикаторным толщиномером типа ТРЛ 0–10 0,01. Начальную толщину h_0 образца определяли после сжатия под нагрузкой 100 г в течение 30 сек, толщину h_1 после сжатия образца под нагрузкой 900 г в течение 5 минут. После снятия нагрузки образец выдерживали в свободном состоянии в течение 5 минут и снова сжимали при нагрузке 100 г в течение 30 сек, после чего измеряли толщину h_2 . Сжимаемость C , %, определяли по формуле:

$$C = (h_0 - h_1) / h_0 \times 100 \quad (1)$$

Модуль упругости при сжатии $E_{сж}$, %, рассчитывали как:

$$E_{сж} = (h_2 - h_1) / (h_0 - h_1) \times 100 \quad (2)$$

Истирание образцов проводили на приборе Константа УИТ (аналог ротационного абразиметра Табера) при нагрузке 500 г и частоте вращения 1000 циклов. Для истирания применяли абразивный круг Н–22.

Истирание I (мг/1000 циклов) определяли по формуле:

$$I = m_1 - m_2, \text{ где}$$

m_1 – масса образца до испытания; m_2 – масса после истирания.

Химико-механическую планаризацию проводили на лабораторной установке, обеспечивающей обработку пластин диаметром 50–150 мм с возможностью приложения обратного давления (рис. 1).

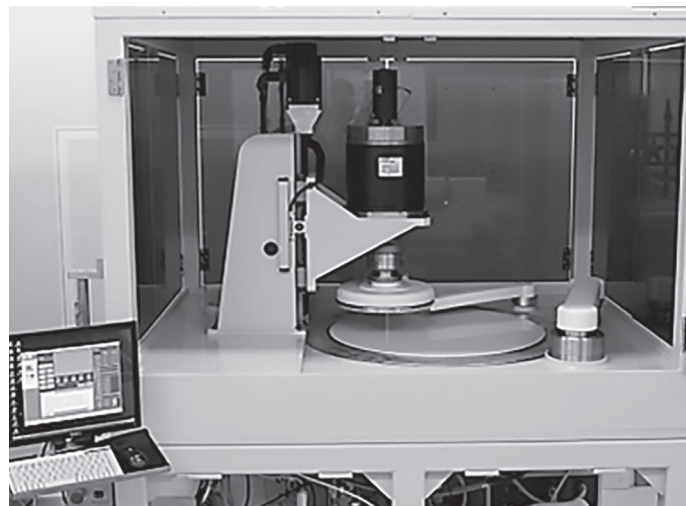


Рис. 1. Лабораторная установка для процесса ХМП.

Скорость потока суспензии составляла 100 мл/мин. Кондиционер представлял собой алмазный диск Abrasive Technologies Infinity. Удельное давление на материал составляло 28 г/см², скорость вращения полировального стола 93 об/мин, скорость вращения полировальной головы – 87 об/мин.

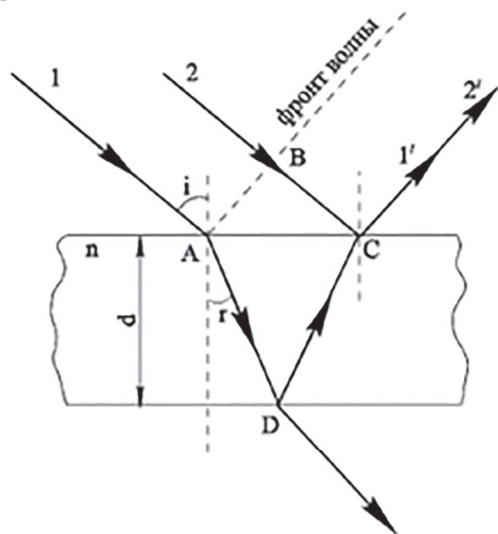


Рис. 2. Ход лучей в пленке (метод оптической интерферометрии).

Для определения толщины полируемой пластины использовали метод оптической интерферометрии, согласно которому плоская монохроматическая волна падала на прозрачную пленку толщины d с показателем преломления n под углом i (рис. 2).

Луч 1, падающий на пленку в точке А, частично отражался (луч 1'), а частично преломлялся под углом r и входил в пленку. Дойдя до точки D, он частично преломлялся в воздух ($n_{\text{возд}} = 1,0003$), а частично отражался от нижней грани пленки и попадал в точку С. Здесь он опять частично отражался и преломлялся. При этом часть луча 1 снова выходила в воздух в этой точке под углом i . В точку С попадал также частично отраженный под тем же углом луч 2. На фронте АВ оба луча имели одинаковую фазу, но в дальнейшем проходили различные пути в разных средах.

При падении на пленку плоской волны образовывались две отраженные волны, имеющие разность хода. Эти волны могут интерферировать при соблюдении условий временной когерентности. При освещении пленки белым светом под определенным углом максимум интерференции приходился на одну или несколько длин волн, и пленка окрашивалась в цвета, соответствующие длинам этих волн. Именно поэтому на определенном участке глаз воспринимал конкретный цвет пленки. Если поменять угол зрения, то радужные участки смещались в том или ином направлении. Таким образом, от угла падения света зависело, какого цвета будет участок пленки, то есть на какую длину волны приходится интерференционный максимум. Этот максимум укладывался в разность хода волн, которая, в свою очередь, зависела от толщины пленки, благодаря чему появлялась возможность выполнения расчетов зависимости толщины пленки от угла падения света. Отраженный луч фиксировался фотоприемником, сигнал с которого анализировался компьютером, в результате чего оценивалась толщина пленки.

Сканирование осуществлялось по отдельным точкам на поверхности пластины. В данном исследовании проводили измерение по диаметру, так как это позволяло понять, как меняется скорость съема материала от центра к краю. Для определения скоростей полировки проводили две серии измерений, до и после процесса ХМП; разница толщин, деленная на время полировки, характеризовала скорость процесса съема.

Профили скорости планаризации определяли как изменение толщины слоя оксида на полируемой пластине на единицу времени полировки Å/мин. Толщину измеряли не менее чем в 50 точках по диаметру пластины, за исключением края шириной 3 мм.

Экспериментальная часть

Материал TWI–817 является наиболее простым из всех анализируемых образцов с точки зрения теоретических аспектов формирования пористой структуры. Его получают пропиткой нетканых основ раствором полиэфируретана с последующей астабилизацией в структуре нетканого полотна методом фазового разделения в среде нерастворителя. (рис. 3, 4) [8].

При реализации данной технологии в силу кинетических особенностей процесса фазового разделения имеет место агломератное распределение полимерного связующего в нетканой матрице. Вследствие этого при кондиционировании полировального материала в процессе ХМП на поверхность попадают полиэфирные волокна, что приводит к прилипанию на полируемые пластины посторонних включений в виде микроскопического полиэфирного ворса.

Для устранения этого недостатка в работе предложена видоизмененная технология получения полировальных материалов, которая включает в себя следующую цепочку последовательных операций: пропитку нетканой основы раствором полиэфируретана; фазовое разделение раствора в осадительной ванне; промывку образцов проточной водой и их сушку; удаление поверхностных слоев с каждой стороны материала методом шлифования; кратковременное погружение полуфабриката в смесь воды с ДМФА и его окончательную сушку.

Учитывая высокую поверхностную плотность нетканого полотна, а также высокую концентрацию пропиточного раствора, равномерность и полноту пропитки обеспечивали полным погружением материала в пропиточный раствор с его последующим отжимом в регулируемом зазоре (2,0; 3,0 и 4,0 мм) между валами при давлении порядка 4 кг/см². Привес связующего в нетканом полотне составлял соответственно 25; 35 и 40±1%.

Процесс фазового разделения и промывки проводили в горячей воде при $T = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Сушку образца осуществляли при

$T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$ до полного удаления воды. Полученный полуфабрикат шлифовали с обеих сторон при помощи шлифовального станка, удаляя порядка 1 мм с каждой стороны образцов.

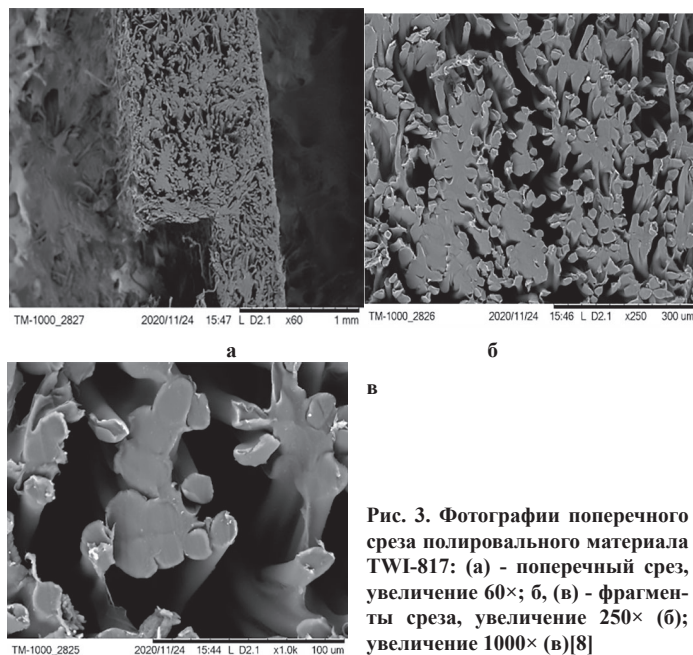


Рис. 3. Фотографии поперечного среза полировального материала TWI-817: (а) – поперечный срез, увеличение 60×; б, (в) – фрагменты среза, увеличение 250× (б); увеличение 1000× (в)[8]

Подготовленные образцы со вскрытыми порами на внешних поверхностях погружали в раствор ДМФА в воде, при следующих соотношениях: 1:1; 2:1; 3:1; 4: 1; 5:1 и 6:1. Время обработки составляло 5–10 сек, исходя из необходимости частичного подрастворения полимера и недопущения его полного растворения в объеме нетканого материала.

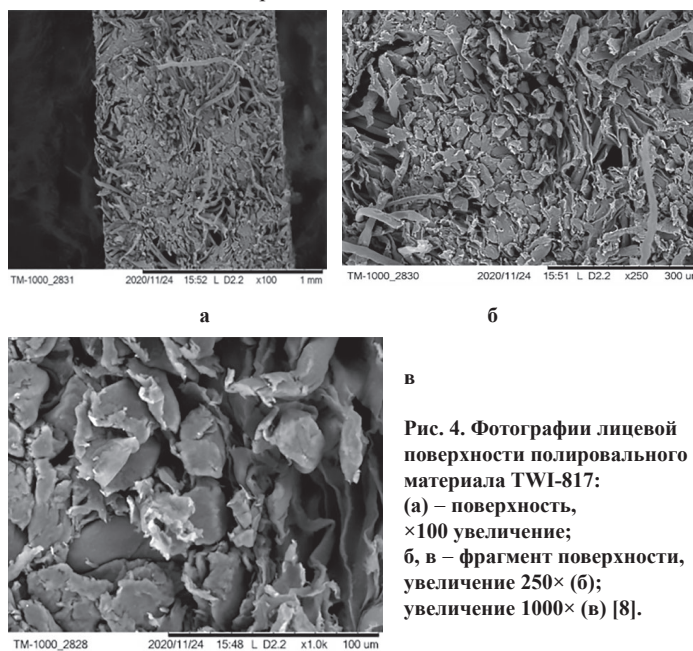


Рис. 4. Фотографии лицевой поверхности полировального материала TWI-817: (а) – поверхность, ×100 увеличение; б, в – фрагмент поверхности, увеличение 250× (б); увеличение 1000× (в) [8].

После погружения материала в смесь воды с ДМФА его отжимали и помещали в термошкаф. Время термообработки составляло 20–30 мин при $T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 25% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H_2O)						
	1	2	3	4	5	6	7
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,5	1,35	1,33	1,32	1,33	1,35	1,33
ρ , г/см ³	0,36	0,30	0,30	0,32	0,30	0,31	0,31
C , %	4,01	6,0	6,5	6,0	6,2	6,2	6,5
$E_{сж}$, %	74,5	71,7	75,4	74,0	78,8	73,7	84,5
T , Å	73,0	74,3	75,0	73,1	75,8	74,2	71,5
I , мг/1000 циклов	104	102,4	94,5	87,6	73,6	71,7	96,3

Результаты и обсуждение

На рис. 5 приведены фотографии поверхности не модифицированного (рис. 5 а, б) и обработанного описанным выше способом нетканого материала (рис. 5 в, г).

Материалы имеют волокнисто-пористую структуру. При этом поверхность немодифицированного материала (рис. 5 а, б) содержит как полиэфирные волокна, не несущие на себе полимерное связующее, так и волокна с фрагментарно распределённым на них полимером. Структура поверхности модифицированного материала (рис. 5 в, г) более равномерна и не имеет дефектов в виде микротрещин.

В табл. 1 приведены показатели структуры и свойств полученных нетканых материалов, содержащих различное количество связующего и обработанных в смеси растворитель – осадитель варьируемого состава.

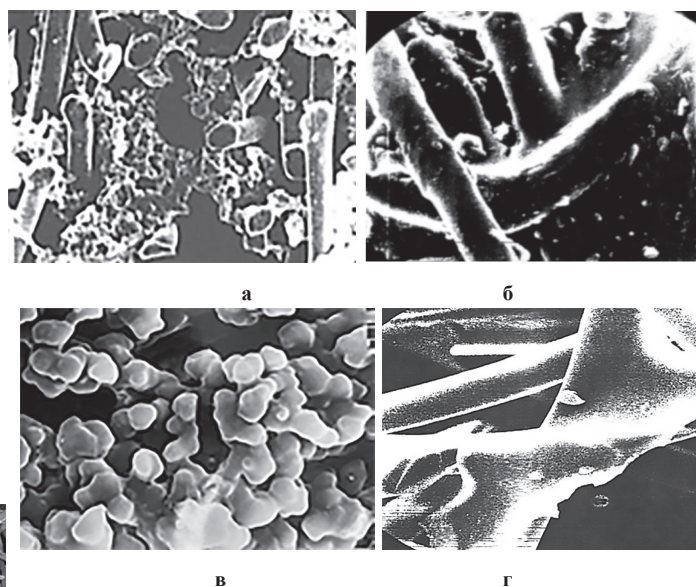


Рис. 5. Микрофотографии: а – поверхности немодифицированного нетканого материала, пропитанного полимерным связующим, увеличение 450; б – фрагмент полиэфирного волокна в структуре немодифицированного полировального материала, увеличение 1000; в – поверхность модифицированного нетканого материала, увеличение 430; г – фрагмент полиэфирного волокна в структуре модифицированного полировального материала, увеличение 1000×.

По совокупности полученных результатов, для анализа эффективности применения полученных материалов в процессе ХМП были использованы полировальные материалы, полученные при соотношении ДМФА–вода 4:1 с разным содержанием связующего (образцы № 5, 11 и 17), а также не модифицированный образец 1. Материалы были приклеены двусторонней клейкой лентой к полировальному столу лабораторной полировальной установки. Процесс химико-механической планаризации кремниевой пластины проводили в течение 20 минут.

В результате испытаний установлено, что время эффективной эксплуатации образцов 5, 11 и 17 соответственно составляет 110, 140 и 125 часов, тогда как для полировального материала без обработки (образец 1) – только 80 часов.

На рис. 6 приведены результаты определения профиля скорости планаризации. Видно, что более равномерный съем обеспечивают материалы, прошедшие дополнительную обработку. При этом

Таблица 2. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 35% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H ₂ O)						
	1	8	9	10	11	12	13
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,7	1,37	1,34	1,36	1,41	1,36	1,34
ρ , г/см ³	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,32	0,37
C , %	4,1	4,10	4,45	4,01	3,54	3,21	3,33
$E_{сж}$, %	76,5	76,5	79,6	80,1	82,0	84,6	84,4
T , Å	75,0	74,3	75,7	76,7	78,0	79,8	79,3
I , мг/1000 циклов	98,0	94,0	70,1	67,7	39,5	28,2	40,1

Таблица 3. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 40% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H ₂ O)						
	1	14	15	16	17	18	19
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,9	1,37	1,32	1,31	1,36	1,35	1,35
ρ , г/см ³	0,41	0,42	0,43	0,41	0,41	0,40	0,41
C , %	4,3	3,90	3,31	3,21	3,20	3,52	3,34
$E_{сж}$, %	74,5	76,4	79,5	80,0	82,1	84,7	84,5
T , Å	77,0	78,2	77,1	78,1	80,4	79,6	79,1
I , мг/1000 циклов	96	95,6	68,3	59,7	54,6	42,3	60,4

наибольшая равномерность при одинаковых условиях модификации имеет место у образца 17, привес связующего в котором составляет 45%.

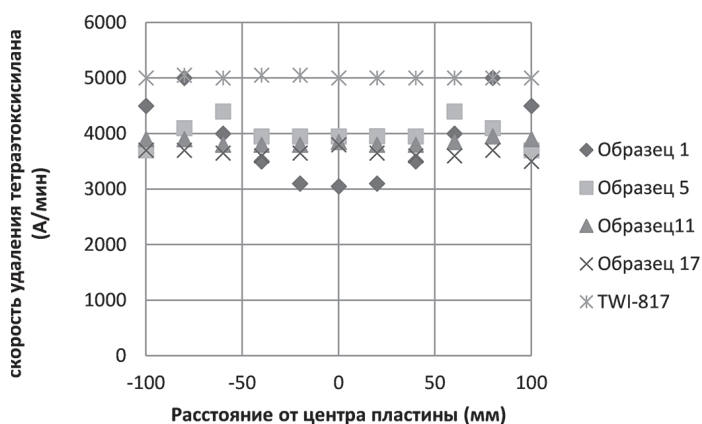


Рис. 6. Профили скорости планаризации полировальных материалов. Образец 1 – не модифицированный материал. Содержание связующего, %: образец 5 – 25; образец 11 – 35; образец 17 – 40. Условия модификации: дополнительная обработка материалов в среде ДМФА – вода (4:1) с последующей термообработкой при $T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Объект сравнения – полировальный материал TWI-817.

На рис. 7 приведены СЭМ изображения поверхности полируемых пластин после процесса ХМП для образца 1 (рис. 5а) и образца 17 (рис. 5б).

Видно, что в случае применения немодифицированного материала на поверхности пластины имеют место дефекты в виде посторонних включений, которые практически отсутствуют в случае применения модифицированного образца.

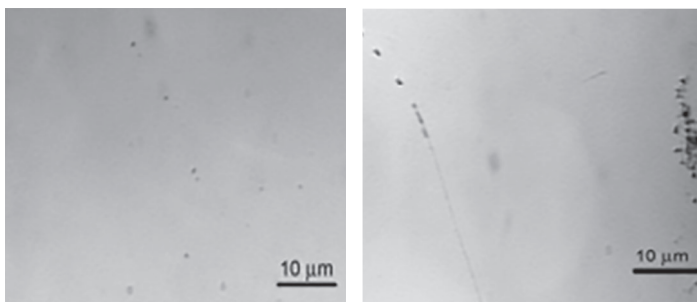


Рис. 7. Микрофотографии полируемой кремниевой пластины после процесса ХМП. а – планаризация модифицированным материалом (образец 17), б – планаризация немодифицированным материалом. Увеличение 1 000 000×.

Выводы

Таким образом, разработаны условия получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

Предложены условия модификации нетканых материалов, пропитанных растворами полиэфируретанов, путем их дополнительной обработки смесью ДМФА с водой. В результате реализации предложенной технологии получены образцы, имеющие волокнисто-пористую структуру, идентичную структуре материала TWI-817.

Показано, что в разработанных полировальных материалах полиуретан обеспечивает адгезионную связь полиэфирных волокон поверхностного и объемных слоев, а также покрывает поверхность синтетических волокон, тем самым уменьшая вероятность их прилипания к поверхности полировальных пластин.

Благодаря дополнительной обработке полученные полировальные материалы практически не имеют микротрещин, обеспечивают более длительный срок эксплуатации, приводят к более равномерному профилю полировки и способствуют получению полупроводниковых пластин с меньшим количеством дефектов.

Литература

1. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // Mater. Sci. Eng. Rep. 45, 89, FL, USA (2004).
2. Shin Hwa Li, Robert O. Miller, Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Volume 63 Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad, pp. 155–157 (307), San Diego, CA 92101-4495, USA (2000).
3. A. Prasad, G. Fotou, and S. Li: The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads. Cabot Microelectronics Corporation (2013).
4. Гольдштейн Р.В. Химико-механическое полирование. Модели процесса / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. – М.: Институт проблем механики Российской акад. наук, 2009. – 40 С.
5. Oliver M R. Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials. Berlin (Germany): Springer Series in Materials Science (SSMATERIALS, Vol. 69), 2004. – 428 P.
6. Palla B J, Shah D O. Correlation of observed stability and polishing performance to abrasive particle size for CMP. In Proceedings of the IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology (IEMT) Symposium. 1999. – pp. 362–369.
7. Zhao B, Shi F G. Chemical mechanical polishing: Threshold pressure and mechanism. Electrochem Solid-State Lett. 1999. – Vol. 2, №3. – pp.145–147.

8. Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Коваленко Г.М. Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов Пластические массы, №1–2, 2021. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6.
 9. Бокова Е.С., Терашкевич Д.И., Коваленко Г.М., Евсюкова Н.В. Применение композиционных полимерных материалов в процессе химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем. Известия Вузов Технология текстильной промышленности. №6, 2021. С. 286-292. DOI: 10.47367/0021-3497-2021-6-286.
 10. Бокова Е.С., Терашкевич Д.И., Коваленко Г.М., Гинзбург А.С. Полировальные материалы на основе полиэфируретанов для процесса химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем. Материаловедение, №1, 2022. С. 24–33. DOI: 10.31044/1684-579X-2022-0-1-24-33.
-

Исследование эффекта электроимпульсной обработки полимерного связующего во время процесса формования изделия

Investigation of the effect of the polymeric binder electro pulse treatment during the product molding process

О.Ю. ЕРЕНКОВ, Е.П. ДОРОФЕЕВ, Э.Х. РИ

O.YU.ERENKOV, E.P. DOROFEEV, E.KH.RI

Тихоокеанский государственный университет, Россия, г. Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния электроимпульсной обработки полимерного связующего непосредственно в пресс-форме на прочностные показатели стеклопластика. Приведены результаты исследований надмолекулярной структуры и теплофизических свойств полимерного связующего. Изложена физическая интерпретация полученных в работе результатов.

Ключевые слова: стеклопластик, полимерное связующее, надмолекулярная структура, наносекундные электромагнитные импульсы, электромагнитное поле, механические свойства

The results of experimental studies of the effect of polymer binder electropulse treatment directly in a mold on the strength characteristics of fiberglass are presented. The results of studies of the supramolecular structure and thermophysical properties of the polymer binder are presented. The physical interpretation of the results obtained in the work is presented.

Keywords: glass fiber reinforced plastic, polymer binder, supramolecular structure, nanosecond electromagnetic pulses, electromagnetic field, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-49-51

Одной из важнейших научно-практических задач при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является получение материалов с повышенными физико-механическими свойствами. Один из путей её решения – модификация полимерного связующего. На современном этапе развития науки о ПКМ существует большое многообразие методов модификации эпоксидного связующего [1–3]. В работе [4] научно обосновано применение предварительной электрофизической обработки полимерного связующего электромагнитными импульсами и волнами. Эффективность такого подхода экспериментально подтверждена результатами исследований механических свойств стеклопластика. Установлено, что применение предварительной электрофизической обработки эпоксидного связующего путем совместного воздействия наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) и электромагнитным переменным полем (ЭМП) в течение 25 минут позволяет повысить прочностные свойства изделий из стеклопластика Этал Т 210-Т11-ГВС9 на 40–70%.

Цель данной работы – экспериментальное исследование взаимосвязи между временем электроимпульсной обработки эпоксидного связующего непосредственно во время технологического процесса формования, состоянием надмолекулярной структуры связующего, теплофизическими и прочностными свойствами стеклопластика.

Методики исследований

В данной работе электроимпульсная обработка эпоксидного связующего осуществлялась, в отличие от предыдущих исследований, непосредственно в пресс-форме для изготовления лопадки рабочего колеса центробежной компрессорной установки, рис. 1. При проведении экспериментов использовались такие же связующее, замасливатель, стеклоткань и параметры электроимпульсной обработки, как и в работе [4].

Механические испытания образцов стеклопластика проводили в соответствии с положениями ГОСТ 11262-80, при этом из номенклатуры механических характеристик были выбраны предел прочности при растяжении и предел прочности при статическом изгибе.

Из номенклатуры теплофизических свойств стеклопластика выбраны температуропроводность и теплопроводность, для опреде-

ления которых использовалась установка Netzsch LFA-457, принцип действия которой основан на методе лазерной вспышки [5]. Как известно, температуропроводность и теплопроводность являются высокочувствительными индикаторами структурных изменений твердых тел [6, 7].

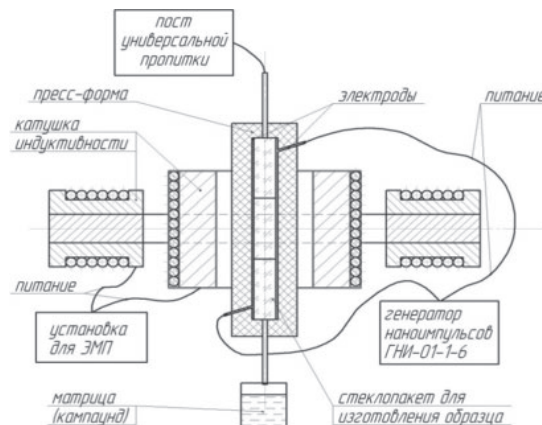


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

В работе проведены микроструктурные исследования образцов отвержденного эпоксидного связующего с целью определения характера изменения надмолекулярной структуры (НДС) полимера после электроимпульсной обработки (совместно НЭМИ и ЭМП) полимерного связующего в процессе формования. Данные исследования проводились с помощью растрового электронного микроскопа марки JSM-6480.

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, позволяющие оценить взаимосвязь между видом и временем электроимпульсной обработки эпоксидного связующего Этал Т 210 и механическими характеристиками образцов из стеклопластика Этал Т 210-Т11-ГВС9.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что совместная обработка НЭМИ и ЭМП (кривая 1 на рис. 2, а, б) эпоксидного

связующего непосредственно в форме позволяет повысить прочность готового стеклопластика. Об этом свидетельствуют более высокие значения механических свойств материала по сравнению с базовыми значениями и полученными при индивидуальных обработках НЭМИ (кривая 3, рис. 2 а, б) и ЭМП (кривая 4, рис. 2 а, б). Максимальные приращения значений механических характеристик стеклопластика происходят после совместной обработки полимерного связующего НЭМИ и ЭМП в течение 25 мин.

Для проведения сравнительного анализа эффективности предложенного технического решения по обработке эпоксидного связующего в процессе формования изделия на рис. 2 а, б представлены данные (кривая 2) по влиянию совместной обработки связующего НЭМИ и ЭМП перед формованием, полученные ранее [4]. На основании сопоставления представленных данных можно сделать заключение о том, что электроимпульсная обработка эпоксидного связующего непосредственно в форме способствует совершенствованию технологии изготовления изделий из ПКМ. Реализация такого подхода позволяет получать материал с более высокими прочностными показателями и осуществлять процесс формования деталей и изделий непрерывным образом, т.е. повысить производительность технологического процесса в целом.

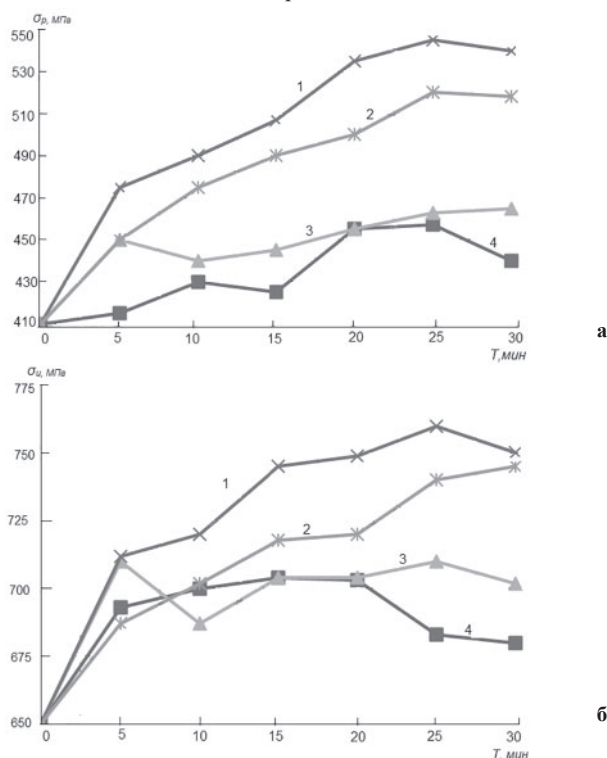


Рис. 2. Прочность стеклопластика: а – при растяжении; б – при статическом изгибе; 1 – совместная обработка связующего НЭМИ и ЭМП непосредственно в форме; 2 – предварительная (перед формованием) совместная обработка связующего НЭМИ и ЭМП; 3 – обработка связующего НЭМИ в процессе формования; 4 – обработка связующего ЭМП в процессе формования.

На рис. 3 представлены результаты исследования надмолекулярной структуры эпоксидного связующего. За базовое состояние НДС принята структура материала после точения заготовки, которая не подвергалась какому-либо воздействию.

Анализ представленных на рис. 3 данных позволяет сформулировать следующие заключения. НДС эпоксидного связующего, рис. 3 а, не подвергавшегося электроимпульсной обработке, представляет собой неоднородную ламеллярно-кристаллическую структуру, при этом размеры кристаллических ламелей незначительны, и отчетливо проявляются многочисленные дефекты в виде полостей, микротрещин, обрывков макромолекул [8]. Реализация предварительной электроимпульсной обработки связующего в жидком состоянии НЭМИ совместно с ЭМП [4] приводит к некоторому изменению НДС, рис. 3 б. Структура также является ламеллярно-кристаллической с некоторой анизотропией, при этом ламели имеют большие размеры по сравнению с базовой НДС. В данной структуре, аналогично базовой, наблюдаются дефекты в виде полостей, нерегулярных фрагментов и микротрещин.

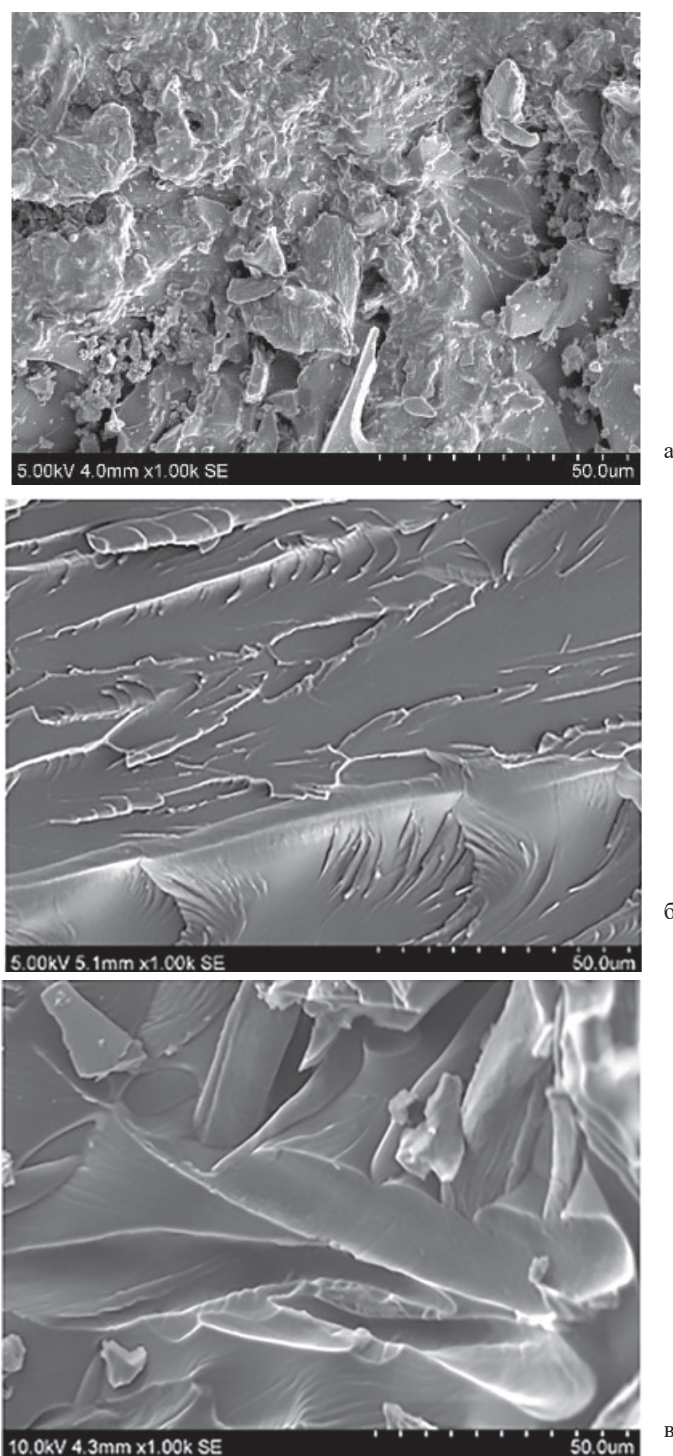


Рис. 3. Надмолекулярная структура эпоксидного связующего: а – без электроимпульсной обработки; б – предварительная обработка НЭМИ совместно с ЭМП; в – обработка НЭМИ совместно с ЭМП в процессе формования.

После обработки связующего НЭМИ совместно с ЭМП непосредственно в пресс-форме, рис. 3 в, НДС является сплошной однородной фибриллярной, с ярко выраженной анизотропией полимерных цепей и пачек, из которых и состоят фибриллы.

Таким образом, электроимпульсная обработка эпоксидного связующего, в течение 25 минут находящегося непосредственно в форме, путем совместного воздействия НЭМИ и ЭМП в процессе формования обеспечивает трансформацию неоднородной ламеллярно-кристаллической структуры в фибриллярную с равномерным распределением структурных элементов.

В таблице приведены значения теплофизических параметров стеклопластика в зависимости от времени электроимпульсной обработки эпоксидного связующего наносекундными электромагнитными импульсами совместно с электромагнитным полем в процессе формования. Анализ представленных данных позволяет сделать заключение о том, что электроимпульсная обработка эпок-

сидного связующего в течение 25 мин обеспечивает увеличение значений теплофизических свойств стеклопластика.

Таблица. Значения теплофизических параметров эпоксидного связующего.

Вариант электроимпульсной обработки связующего	Теплофизические параметры эпоксидного связующего	
	Температуропроводность, мм ² /с	Теплопроводность, Вт/мК
Без обработки	0,189	0,716
Предварительная обработка	0,248	0,941
Непосредственно во время формования	0,294	1,069

При этом максимальный прирост значений теплофизических свойств стеклопластика имеет место после электроимпульсной обработки связующего непосредственно в пресс-форме.

Данный факт коррелирует с результатами исследования НДС методом растровой электронной микроскопии и свидетельствует о том, что такая структура обладает более высокой степенью однородности по сравнению с остальными и является основой для повышения прочностных свойств стеклопластика.

Выводы

1. Экспериментальным путем установлено, что электроимпульсная совместная обработка наносекундными электромагнитными импульсами и электромагнитным переменным полем эпоксидного связующего непосредственно в пресс-форме во время процесса формования позволяет получать стеклопластик с более высокими, до 15%, прочностными свойствами по сравнению с вариантом предварительной обработки связующего до формования изделия. Кроме того, в случае электроимпульсной обработки во время процесса формования технологический процесс производства деталей и изделий из стеклопластика осуществляется непрерывно, т.е. повышается производительность технологического процесса в целом.

2. Методом растровой электронной микроскопии установлены факты трансформации надмолекулярной структуры эпоксидного связующего от неоднородной ламелярно-кристаллической к однородной фибриллярной после его совместной обработки наносекундными электромагнитными импульсами и электромагнитным полем. Наиболее равномерная надмолекулярная структура образуется при реализации электроимпульсной обработки непосредственно в форме во время процесса формования изделия. Об этом свидетельствуют результаты микроструктурных исследований НДС методом растровой электронной микроскопии, которые, в свою очередь, подтверждаются характером изменения механических и теплофизических свойств конечного продукта – стеклопластика.

Благодарность: Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках НИР № FEME-2023-0009

Литература

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Колос, 2007. – 367 с. <https://studizba.com/files/show/djvu/3188-1-v-n-kuleznev-v-a-shershnev-himiya-i.html>.
2. Зеленев Ю.В., Хромов В.И. Прогнозирование изменения физических свойств полимерных материалов при разных способах их модификации // Пластические массы. 2002. №11. С.11–13. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34046540>.
3. Кестельман В.Н., Стадник А.Д. Термомагнитная обработка полимерных композиционных материалов. – М.: НИИТЭХИМ. 1989. – 178 с.
4. Еренков О.Ю., Никищечкин В.Л. Разработка и исследование нового способа модификации полимерного связующего путем электрофизического воздействия // Пластические массы. 2011. №11. С. 61–64. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17310511_21245553.pdf.
5. Еренков О.Ю., Яворская Е.В. Новый комбинированный способ токарной обработки термопластичных материалов // Пластические массы. 2021. №9–10. С. 42–44. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47176673_55169961.pdf.
6. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. – Минск: Наука и техника, 1971. 120 с. http://thermalinfo.ru/Sets/bibl_files/novichenok-shulman-teplrophizicheskie-svoystva-polimerov.pdf.
7. Айбиндер С.Б., Андреева Н.Г. Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров // Изв. АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1983. №5. С. 3–18.
8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с. https://www.studmed.ru/askadskiy-aa-deformaciya-polimerov_06df4a6fddb.html.

IV Международная научно-техническая конференция
СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ: МАТЕРИАЛЫ, СЫРЬЁ, ТЕХНОЛОГИИ
26–28 сентября 2023 года

НИИ химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина, Дзержинск Нижегородской области

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в IV Международной научно-технической конференции
«Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии».

Цель проведения конференции - предоставить участникам уникальную возможность обменяться информацией о новейших научно-технических достижениях в области разработки и исследования свойств клеевых, герметизирующих и уплотняющих материалов. Информационную поддержку конференции оказывают журналы «Клеи. Герметики. Технологии», «Пластические массы», «Полимерные материалы», «Все материалы. Энциклопедический справочник», «Крепеж, клеи, инструмент и ...», «Промышленные покрытия». «Ремонт, восстановление, модернизация» и др.

В ПРОГРАММУ будут включены пленарные доклады ведущих ученых и специалистов, устные, стендовые и заочные доклады по актуальным научным и прикладным проблемам.

В рамках конференции будут обсуждаться следующие вопросы:

- современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых и герметизирующих материалов на основе акриловых, уретановых, эпоксидных, силиконовых тиоколовых и др. соединений;
- новое в технологии получения и применения адгезионных материалов;
- исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для клеев и герметиков;
- синтез и модификация свойств отвердителей, наполнителей, пластификаторов и других добавок для получения клеев и герметиков, перспективы их производства, в т. ч. с использованием российского сырья;
- современные приборы и методы исследований полимерных адгезионных материалов.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Берлин Александр Александрович - академик РАН, профессор, д. х. н., Москва

Заместители председателя

Луконин Вадим Павлович - профессор, д. т. н., Дзержинск

Малышева Галина Владленовна - профессор, д. т. н., Москва

Члены комитета

Амирова Лилия Миннихмедовна - профессор, д. т. н., Казань

Баурова Наталья Ивановна - профессор РАН, д. т. н., Москва

Бойнович Людмила Борисовна - академик РАН, Москва

Ваниев Марат Абдурахманович - д. т. н., Волгоград

Гладких Светлана Николаевна - к. х. н., Москва

Гришин Дмитрий Фёдорович - чл.-корр. РАН, Нижний Новгород

Ибрагимова Минавер Джафар кызы – профессор, д. х. н., Азербайджан, Баку

Исаев Алексей Юрьевич - к. т. н., Москва

Конonenko Александр Сергеевич - профессор, д. т. н., Москва

Крутько Эльвира Тихоновна - профессор, д. т. н., Беларусь, Минск

Кузнецов Александр Алексеевич - профессор, д. х. н., Москва

Лавров Николай Алексеевич – профессор, д. х. н., Санкт-Петербург

Литвинов Валерий Борисович - профессор, д. т. н., Москва

Люсова Людмила Ромуальдовна - профессор, д. т. н., Москва

Сидоров Олег Иванович - д. т. н., Дзержинский Московской обл.

Строганов Виктор Федорович - профессор, д. х. н., Казань

Угрюмов Сергей Алексеевич - профессор, д. т. н., Санкт-Петербург

Чалых Анатолий Евгеньевич - академик РАН, профессор, д. х. н., Москва

Pashayeva Ziyaret - PhD, Azerbaijan, Baku

Valdman Alexander - Ph. D., Israel, Or-Yehuda

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель - Корниенко Павел

Владимирович,

к. х. н., директор по НИР АО «НИИ полимеров»

Ученый секретарь -

Козлова Ирина Ильинична,

к. х. н., e-mail: kozlova@nicp.ru

Члены комитета

Аронович Довид Азриэлевич, к. х. н.;

Куварина Елена Александровна;

Лепендина Ольга Александровна;

Магачева Светлана Васильевна;

Синеокова Ольга Александровна;

Смирнов Артём Евгеньевич

Технический секретарь:

Савина Ольга Феокистовна,

e-mail: savina@nicp.ru;

тел.: (8313) 24-25-56

Рабочие языки конференции –

русский и английский.

Проведение Конференции планируется в загородном отеле «Чайка», расположенном в поселке Желнино (городской округ город Дзержинск).

Дополнительная информация о гостиничном фонде г. Дзержинска для самостоятельного бронирования отеля будет представлена во втором информационном сообщении, а также размещена дополнительно на Web-странице конференции: <http://www.nicp.ru/ru/529/>.

Желающие принять участие в работе конференции должны пройти регистрацию в режиме on-line на сайте НИИ полимеров. Тезисы докладов и экспертные заключения о возможности открытой публикации должны быть представлены в Оргкомитет не позднее 1 июля 2023 года на адрес электронной почты conf@nicp.ru. С правилами оформления тезисов и экспертного заключения можно ознакомиться на сайте НИИ полимеров <http://www.nicp.ru>

Электронные презентации пленарных и устных докладов необходимо подготовить с использованием программ Microsoft® Office PowerPoint® не ниже версии 2010 г. с учетом продолжительности пленарного доклада 30–40 мин, устного доклада 15–20 мин.

Стендовые доклады необходимо оформлять на бумажном листе форматом А-1 (60×80 см; портретная ориентация). На верхней части стенда крупными буквами следует указать название доклада, авторов, организацию, адрес, а также фамилию, имя и отчество докладчика. К началу работы конференции тезисы докладов будут изданы в виде сборника с присвоением ISBN и размещением в системе РИНЦ. Наиболее интересные доклады будут рекомендованы для публикации в журналах, обеспечивающих информационную поддержку конференции.

Регистрационный взнос (включая НДС 20%) при очном участии составляет 6000 руб., для студентов и аспирантов - 2 000 руб., при заочном участии - 1 500 руб. Регистрационный взнос включает оплату издания сборника тезисов докладов, информационных материалов и других организационных расходов.

Форма договора на участие в конференции опубликована на Web-странице конференции (<http://www.nicp.ru/ru/529/>).