

2023

11-12

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения».		
◇ Полимеризация D,L-лактида в присутствии биосовместимого катализатора субсалицилата висмута <i>А.А. Атаманова, К.Т. Калинин, А.П. Плахов, А.А. Ступников, П.В. Дмитриakov, С.В. Королев, Н.Г. Седуш</i>	3	Синтез и технология ◇ Синтез и модификация сополимеров стеарилметакрилата и малеинового ангидрида и их влияние на низкотемпературные характеристики дизельного топлива. <i>Ю.С. Пронина, М.В. Павловская, М.В. Арсеньев, Д.Ф. Гришин</i>
◇ Селективная деструкция в растворах щелочи имидных и уретановых блоков в термолизованных образцах пленок сополи(уретан-имидов). <i>А.Л. Диденко, А.С. Нестерова, А.М. Камалов, Е.Н. Попова, Г.В. Ваганов, И.А. Кобычно, Н.Н. Мамаев, Т.С. Анохина, А.О. Малахов, И.Л. Борисов, В.В. Кудрявцев</i>	6	◇ Полиазометины на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и ароматических диальдегидов. <i>Т.А. Борукаев, А.А. Кяров, А.Х. Маламатов</i>
◇ К вопросу синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов. <i>А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова</i>	10	Сырье и вспомогательные материалы ◇ Оценка влияния оксидов титана, алюминия и кремния на синтез и свойства сополиамидов. <i>А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова, А.Н. Федорчук</i>
◇ Термостойкие углеволокнистые композиционные материалы на основе плавкого олигоимида. <i>Г.В. Ваганов, Л.А. Мякова, Л.С. Литвинова, Е.Н. Попова, В.Е. Смирнова, В.В. Ваганов, В.М. Светличный, В.Е. Юдин</i>	14	Анализ и методы расчёта ◇ Сравнение методов испытания на раздир эластомеров на раздвоенных образцах и пластмасс с определением раздира раздирающим элементом. <i>А.С. Васильева, В.В. Коврига</i>
◇ Об упрощенных методах определения упругих постоянных слоистых полимерных композитов. <i>Д.Д. Власов, О.Ю. Склемина, А.Э. Поляков</i>	17	Переработка ◇ Полимерный наполнитель для технологии ускоренного формования. <i>М.А. Капустянская, Я.М. Гуревич, К.С. Мишуров</i>
Структура и свойства ◇ Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластикатов различного состава. <i>А.А. Галигузов, Н.В. Яшин, В.В. Авдеев</i>	21	Применение ◇ Оценка влияния пористости на механические характеристики толстостенных углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии. <i>В.В. Соколов, А.М. Гуляев, С.И. Войнов, П.Ю. Антипов, О.А. Голишев, С.В. Долинский</i>
◇ Демпфирующие материалы на основе пластифицированных полибутилметакрилата, полиметилметакрилата и поливинилацетата. <i>А.И. Сятковский, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	26	◇ Двойное последовательное шейкообразование в шитом полиэтилене. <i>А.Г. Дементьева, Т.А. Кузнецова, В.В. Коврига</i>
◇ Механические свойства полимерной композиции на основе эпоксидной смолы при вариации толщины оболочки полилактида на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I). <i>Е.А. Бобина, М.П. Данилаев, Т.Р. Дебердеев, С.В. Дробышев, С.А. Карандашов, М.А. Клабуков, В.А. Куклин, К.В. Файзуллин</i>	31	

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 28.12.2023 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 1067

Полимеризация D,L-лактида в присутствии биосовместимого катализатора субсалицилата висмута

Polymerization of D,L-lactide in the presence of biocompatible catalyst bismuth subsalicylate

А.А. АТАМАНОВА^{1,2}, К.Т. КАЛИНИН^{1,2}, А.П. ПЛАХОВ², А.А. СТУПНИКОВ²,

П.В. ДМИТРИЯКОВ², С.В. КОРОЛЕВ³, Н.Г. СЕДУШ^{1,2}

A.A. ATAMANOVA^{1,2}, K.T. KALININ^{1,2}, A.P. PLAKHOV², A.A. STUPNIKOV²,

P.V. DMITRYAKOV², S.V. KOROLEV³, N.G. SEDUSH^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ ФГБНУ «Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского», Москва, Россия

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow, Russia

² National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

³ Petrovsky National Research Centre of Surgery, Moscow, Russia

atamanova1aa@gmail.com

Проведена полимеризация D,L-лактида в массе при 160°C в присутствии субсалицилата висмута (III) в качестве катализатора. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в изотермическом режиме исследована кинетика реакции при 160°C и концентрации катализатора 2500, 5000 и 7500 ppm. Показано, что катализатор обладает высокой активностью: равновесная конверсия при этих условиях достигается за 20–30 мин и составляет 96%, а молекулярная масса полученного поли(D,L-лактида) достигает 118 кДа.

Ключевые слова: полилактид, биоразлагаемые полимеры, полимеризация с раскрытием цикла, субсалицилат висмута

Polymerization of D,L-lactide was performed in bulk at 160°C in the presence of bismuth (III) subsalicylate catalyst. Kinetics of the reaction was studied by differential scanning calorimetry in isothermal mode at 160°C and catalyst concentrations of 2500, 5000, and 7500 ppm. It was shown that the catalyst has a high activity: under this conditions an equilibrium conversion of 96% was achieved in 20–30 min, and the molecular weight of the resulting poly(D,L-lactide) reached 118 kDa.

Keywords: : polylactide, biodegradable polymers, ring-opening polymerization, bismuth subsalicylate

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-3-5

Введение

Полилактид – это биоразлагаемый и биосовместимый полиэфир, имеющий низкую иммуногенность и долгую историю безопасного применения для создания различных медицинских изделий [1, 2]. Обычно высокомолекулярный полилактид получают путем полимеризации лактида с раскрытием цикла. Самым распространенным катализатором для полимеризации с раскрытием цикла является 2-этилгексаноат олова (II). Данное соединение имеет высокую каталитическую активность и позволяет получать полимеры с равновесной конверсией более 96% за короткое время. Однако сообщается о потенциальной цитотоксичности катализаторов на основе олова [3, 4]. При этом полностью избавиться от него путем очистки полимера практически невозможно. Поиск альтернативных менее токсичных катализаторов является важной и актуальной задачей на сегодняшний день.

Потенциальным кандидатом на роль альтернативного биосовместимого катализатора может быть субсалицилат висмута (BiSS). Это соединение давно известно и активно используется как лекарственный препарат при лечении изжоги, тошноты и расстройств желудка [5]. На рис. 1 представлена структура субсалицилата висмута.

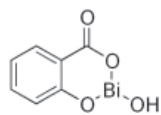


Рис. 1. Структура субсалицилата висмута (BiSS).

В литературе встречается несколько работ, посвященных применению субсалицилата висмута в качестве катализатора полимеризации лактида. Так, в работе [6] проводили сравнение активности октоата олова, лактата цинка и субсалицилата висмута при сополимеризации D,L-лактида и гликолида. Исследователи пришли к

выводу, что субсалицилат висмута оказался эффективным катализатором, обеспечивающим почти постоянную концентрацию активных частиц. Крихельдорф также исследовал влияние данного катализатора на процесс полимеризации лактида и других мономеров. Работа [7] посвящена изучению сополимеризации L-лактида и гликолида в присутствии н-гексаноата и субсалицилата висмута в качестве катализаторов. Автор установил, что для данных катализаторов скорость реакции несколько ниже, чем при использовании октоата олова. При этом в синтезируемых сополимерах выше доля статистических фрагментов.

Таким образом, субсалицилат висмута является перспективным биосовместимым катализатором, но для его более широкого использования необходимо детальное исследование кинетики полимеризации, в том числе при высоких концентрациях катализатора, обеспечивающих высокую скорость реакции. Целью работы является изучение полимеризации D,L-лактида в присутствии различной концентрации субсалицилата висмута и исследование свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Материалы. Для полимеризации использовали D,L-лактид марки Purasorb (Corbion, Нидерланды). Перед использованием мономер очищали путем двойной перекристаллизации в сухом этилацетате. В качестве катализатора использовали субсалицилат висмута 99,9% (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления растворов для ЯМР-исследований использовали дейтерированный хлороформ 99,8% (Cambridge Isotope Laboratories, США). Все растворители были квалификации «химически чистый» (Компонент-реактив, РФ).

Синтез полимеров. Синтез состоял из двух этапов. На первом этапе проводили гомогенизацию субсалицилата висмута в расплаве

мономера. Для этого очищенный D,L-лактид помещали в круглодонную колбу объемом 100 мл и добавляли рассчитанное количество субсалицилата висмута. Реакционную смесь продували аргоном, колбу закрывали пробкой и помещали на 30 минут в разогретую масляную баню при температуре 130°C и скорости перемешивания магнитной мешалки 210 об/мин. Затем колбу вынимали и охлаждали до комнатной температуры. Далее отбирали пробу полученной реакционной смеси для исследования кинетики реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На втором этапе полученную реакционную смесь делили на 3 части, каждую из которых помещали в плоскодонную колбу объемом 25 мл, продували аргоном, закрывали пробкой и помещали в разогретую масляную баню при температуре 160°C и скорости перемешивания магнитной мешалки 210 об/мин. Через 1 час реакцию заканчивали и отбирали пробы для анализа методами ГПХ и ЯМР.

Методы исследования

Полимеризацию D,L-лактида в присутствии субсалицилата висмута исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в изотермическом режиме с использованием дифференциального сканирующего калориметра компенсационного типа PerkinElmer DSC8500. Образцы нагревали до температуры 160°C со скоростью 100°C/мин и выдерживали до окончания полимеризации. Точность определения температуры 0,1°C. Образцы исследовали в потоке азота (скорость подачи 20 мл/мин). Использовали герметичные, запечатанные с помощью пресса алюминиевые чашки с крышками объемом 50 мкл. Навески взвешивали на электронных весах Sartorius CPA225D с точностью до 0,01 мг.

Термостабильность образцов исследовали на совмещенном термоанализаторе Mettler Toledo TGA/DSC 3+ в динамическом режиме в температурном диапазоне от 30 до 700°C в токе азота (99,999%) 50 мл/мин со скоростью нагрева 10°C/мин. Использовали стандартные открытые керамические тигли объемом 75 мкл. Точность определения температуры – 0,1°C. Точность встроенных весов – 0,001 мг.

Степень конверсии мономера определяли методом ^1H ядерного магнитного резонанса на спектрометре Varian-Agilent VNMRs 700 по интегральной интенсивности сигналов CH-групп мономера и полимера.

Молекулярно-массовые характеристики определяли с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием комплекса Knauer, оснащенного рефрактометрическим детектором и колонкой Agilent PL gel Mixed-C. В качестве подвижной фазы использовали предварительно дистиллированный тетрагидрофуран. Эксперименты проводили при температуре 40°C и скорости потока элюента 1 мл/мин. Колонку калибровали по полистирольным стандартам. Для обработки результатов использовали программу Claritychrom.

Результаты и обсуждение

Субсалицилат висмута практически нерастворим во всех растворителях, что может быть связано с донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами О и Bi. Это приводит к формированию трехмерной структуры на основе оксомостиков. Поэтому с целью равномерного распределения катализатора в D,L-лактиде проводили предварительную гомогенизацию при температуре 130°C в течение 30 мин. В этих условиях реакция практически не шла, что подтверждалось методом ЯМР.

Полимеризацию D,L-лактида исследовали при температуре 160°C и концентрации субсалицилата висмута 2500, 5000 и 7500 ppm методом дифференциальной сканирующей калориметрии по ранее описанной нами методике [8]. Полученные кинетические кривые реакции полимеризации представлены на рис. 2.

Исходя из полученных кинетических кривых, видно, что при концентрации субсалицилата висмута 2500 ppm равновесная конверсия лактида (96%) достигается за 30 минут. При увеличении концентрации катализатора скорость полимеризации возрастает. Так, при концентрации субсалицилата висмута 5000 ppm равновесная конверсия достигается за 25 минут, а при 7500 ppm – уже за 20 минут. При данных концентрациях катализатора короткое время реакции (менее 30 минут) свидетельствует о высокой каталитической активности субсалицилата висмута.

Для синтеза образцов с целью их дальнейшей характеристики после стадии гомогенизации реакцию полимеризации проводили

в стеклянной колбе в течение 1 ч при температуре 160°C и различной концентрации катализатора. Характеристики полученных полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия реакции и характеристики синтезированных поли(D,L-лактидов), где α – конверсия, M_w – средневесовая молекулярная масса, M_n – среднечисловая молекулярная масса, PDI – полидисперсность образца.

[BiSS], ppm	t , ч	α , %	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI
2500	1	96	81	36	2,2
5000	1	96	118	56	2,1
7500	1	96	109	48	2,3

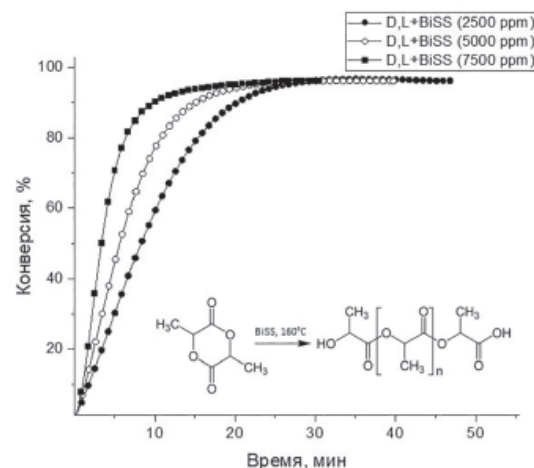


Рис. 2. Схема реакции полимеризации D,L-лактида и кинетические кривые реакции в присутствии 2500, 5000 и 7500 ppm субсалицилата висмута.

У всех синтезированных поли(D,L-лактидов) наблюдается равновесная конверсия $\alpha = 96\%$. Для полимера, полученного при концентрации катализатора 2500 ppm, молекулярная масса M_w была равна 81 кДа, увеличение концентрации катализатора привело к возрастанию молекулярной массы. При этом все синтезированные образцы характеризовались мономодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 3).

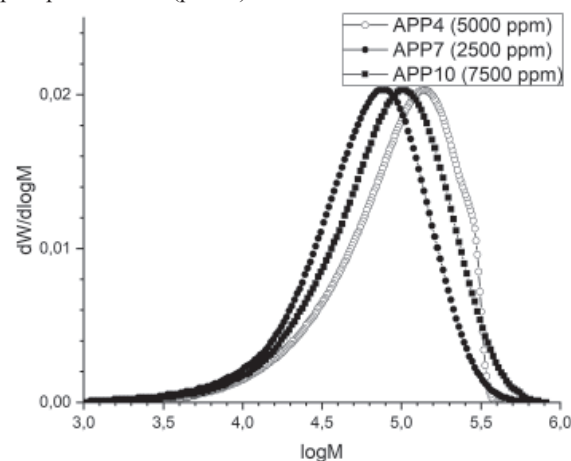


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение синтезированных поли(D,L-лактидов).

Термостабильность полученных образцов определяли методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере. Результаты представлены на рис. 4.

В таблице 2 представлены характеристики полимеров и результаты термогравиметрического анализа.

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа образцов поли(D,L-лактида), синтезированных при разной концентрации BiSS.

[BiSS], ppm	Потеря массы на стадии 1, %	Потеря массы на стадии 2, %
2500	30	69
5000	40	59
7500	44	55

Из приведенных кривых ТГА видно, что образцы стабильны до 100°C. При скорости нагрева 10°C/мин деструкция образцов про-

исходит в две стадии: первая в интервале 100–300°C, вторая – в интервале 300–400°C. При увеличении концентрации катализатора потери массы на первой стадии увеличиваются, а на второй – уменьшаются. Остаток массы при конечной температуре составляет ~1%. Наличие двух стадий деструкции может быть связано с присутствием в полимерах двух фракций с различной средней молекулярной массой.

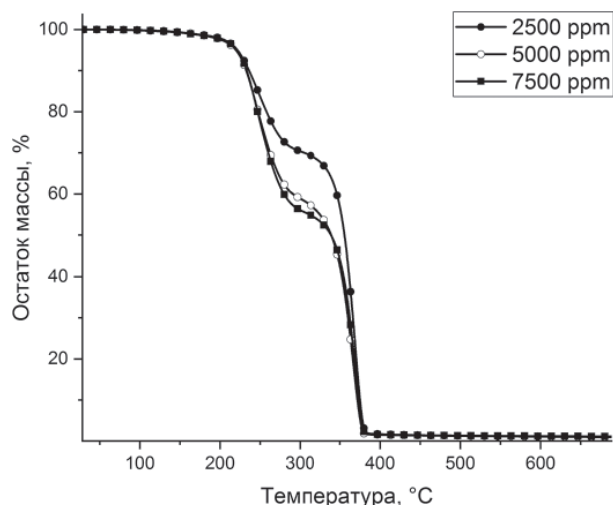


Рис. 4. ТГА кривые поли(D,L-лактидов), синтезированных в присутствии 2500, 5000 и 7500 ppm субсалицилата висмута.

Выводы

В присутствии различных концентраций катализатора субсалицилата висмута методом полимеризации с раскрытием цикла в расплаве синтезированы поли(D,L-лактиды) с высокой степенью конверсии (96%) и молекулярной массой до 118 кДа. Исследование кинетики реакции показало, что катализатор обладает высокой активностью, при 160°C равновесная конверсия достигается всего за 20–30 мин. Благодаря биосовместимости и высокой активности катализатор на основе висмута может быть рассмотрен как перспективная альтернатива 2-этилгексаноату олова.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (госзадание №FURG-2023-0069). Исследования методами ТГА, ДСК и ГПХ выполнены на оборудовании ресурсного центра органических и гибридных материалов НИЦ «Курчатовский институт». Анализ методом ЯМР-спектроскопии проведен в ресурсном центре молекулярной и клеточной биологии НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. Tyler, B. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications // *Advanced drug delivery reviews*. 2016. №107. С. 163–175.
2. Аржакова О.В. и др. Полимеры будущего // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. №12.
3. Parwe, S.P. Investigation of the biocompatibility and cytotoxicity associated with ROP initiator and its role in bulk polymerization of L-lactide // *Polymer*. 2017. №111. С. 244–251.
4. Kumar, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique // *European Polymer Journal*. 2007. №43. С. 4053–4074.
5. Bierter, D. Bismuth Subsalicylate: History, Chemistry, and Safety // *Reviews of Infectious Diseases*. 1990. №12. С. 3–8.
6. Duval, C. Is Bismuth Subsalicylate an Effective Nontoxic Catalyst for PLGA Synthesis? // *Journal of polymer science*. 2014. №52. С. 1130–1138.
7. Kricheldorf, H. R. Copolymerizations of Glycolide and L-Lactide Initiated with Bismuth(III)n-Hexanoate or Bismuth Subsalicylate // *Journal of macromolecular science, part A: pure and applied chemistry*. 2007. №44. С. 795–800.
8. Kalinin, K.T. Kinetics of D,L-Lactide Polymerization Initiated with Zirconium Acetylacetonate // *ChemistryOpen*. 2020. №9. С. 1027–1032.

Селективная деструкция в растворах щелочи имидных и уретановых блоков в термолизованных образцах пленок сополи(уретан-имидов)

Selective destruction in alkali solutions of imide and urethane blocks in thermolized samples of copoly(urethane-imide) films

А.Л. ДИДЕНКО¹, А.С. НЕСТЕРОВА¹, А.М. КАМАЛОВ^{2,3}, Е.Н. ПОПОВА²,
Г.В. ВАГАНОВ², И.А. КОБЫХНО³, Н.Н. МАМАЕВ³, Т.С. АНОХИНА¹,
А.О. МАЛАХОВ¹, И.Л. БОРИСОВ¹, В.В. КУДРЯВЦЕВ¹

A.L. DIDENKO¹, A.S. NESTEROVA¹, A.M. KAMALOV^{2,3}, E.N. POPOVA²,
G.V. VAGANOV², I.A. KOBYKHNO³, N.N. MAMAEV³, T.S. ANOKHINA¹,
A.O. MALAHOV¹, I.L. BORISOV¹, V.V. KUDRYAVTSEV¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

1 A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia

2 Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

3 Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University (SPbPU), Saint Petersburg, Russia

vanilin72@yandex.ru

Исследована селективная деструкция уретановых и имидных звеньев в сополи(уретан-имиде), полученном на основе пиромеллитового ангидрида, диаминодифенилового эфира, толуилنديзоцианата, поликапролактона, содержащем повышенную долю имидных звеньев. Проводили последовательную деструкцию, включающую предварительный термолиз образцов с последующим гидролизом пленки в растворах гидрата окиси калия. Показано, что в процессе хемодеструкции звенья имиды более лабильны по сравнению со звеньями уретана (на основе поликапролактона). В результате хемодеструкции в конечных образцах, близких по химической структуре к поли(оксидифенилен)пиромеллитимиду, сохраняются в остаточных количествах блоки уретана. Характеристика конечных пленок получена с помощью методов ТГА, ДСК, ДМА, АСМ. Деформационно-прочностные свойства образцов остаются практически постоянными в ходе деструкционных процессов сополи(уретан-имиды). Полученные результаты представляют интерес в свете разработки пористых мембранных материалов на основе поли(оксидифенилен)пиромеллитимида.

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), термолиз, гидролиз, пленки, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА), деформационно-прочностные свойства, атомно-силовая микроскопия (АСМ)

The selective destruction of urethane and imide units in a copoly(urethane-imide) obtained on the basis of pyromellitic anhydride, 4,4'-oxydianiline, toluene-2,4-diisocyanate, polycaprolactone and containing an increased proportion of imide units was investigated. A sequential destruction was carried out, including preliminary thermolysis of the samples followed by hydrolysis of the film in solutions of potassium oxide hydrate. It is shown that in the process of chemodestruction, imide units are more labile compared to urethane units (based on polycaprolactone). As a result of chemodestruction, in the final samples, which are similar in chemical structure to poly(oxydiphenylene)pyromellitimide, urethane blocks remain in residual quantities. The characterization of the final films was carried out using the methods of TGA, DSC, DMA, AFM. The deformation-strength properties of the samples remain almost constant during the destruction processes of the copoly(urethane-imide). The results obtained are of interest in the light of the development of porous membrane materials.

Keywords: copoly(urethane-imide), thermolysis, hydrolysis, films, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), deformation and strength properties, atomic force microscopy (AFM)

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-6-9

Введение

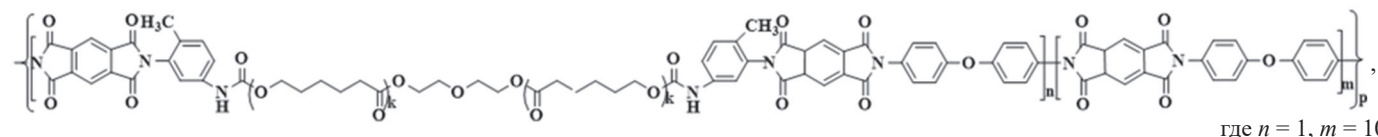
Семейство поли(уретан-имидов) включает в себя как смеси полиуретанов и полиимидов, так и сополимеры с уретановыми и имидными звеньями. Эти полимерные системы интересны тем, что содержат в своей структуре плохо термодинамически совместимые блоки ароматических имидов и алифатических полиуретанов. Как следствие фазового разделения блоков, сополи(уретан-имиды) проявляют, с одной стороны, свойства высокотеплостойких эластомеров, и свойства мембран для разделения газов и жидкостей, с другой стороны [1–5].

Полиимиды и полиуретаны различаются по своей устойчивости к действию повышенных температур, а также кислот и оснований [6, 7]. Вопрос о селективной термической деструкции полиуретановых и полиимидных блоков в механических смесях поли(оксидифенилен)пиромеллитимида с полиуретаном, полученным на основе полиэтиленадипината и гексаметилендиизоцианата, был поднят в работе [8]. Авторы в целях получения пористого углеродного материала использовали термические превращения в фазово разделенной поли(уретан-имидной) системе, включающей термоустойчивый полиимид и термически лабильный полиуретан.

Термообработкой поли(уретан-имидных) пленок при 300–400°C были получены пористые полиимидные пленки, которые в результате пиролиза при 900°C дали пористые углеродные пленки. Увеличение содержания полиуретана в исходной смеси обусловило получение пленок с большими макропорами. Средний размер макропор в полиимидной пленке был в пределах 0,6–10 нм. Аналогичные результаты получены в работе [9]. Пиролиз поли(уретан-имида) исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия), снабженного отражательной приставкой МНПВО (Pike Technologies, США). Показано, что уретановые группы разлагаются при 200–300°C, в то время как имидные группы разрушаются при 500–700°C. Целевые углеродные мембраны характеризовались с помощью методов СЭМ, адсорбции азота и теста на водопроницаемость. Размер пор в углеродной пленке можно варьировать изменением содержания уретановых блоков в исходной системе. Результаты работ [8, 9] показали, что селективная термодеструкция уретановых и имидных блоков, содержащихся в поли(уретан-имидных) смесях, может быть использована для приготовления пористых полимерных пленок. В более поздних работах [10, 11] селективная деструкция фазово разделенных уретановых и имидных блоков была препаративно использована для получения пористых пленок поли(оксифенилен)пиромеллитимида, исходя из пленок сополи(уретан-имида), приготовленного на основе пиромеллитового ангидрида, диаминодифенилового эфира, толуиледиизоцианата и поликапролактона. Содержание имидных блоков в исходном сополимере было повышенным по сравнению с содержанием уретановых блоков, так что удаление из объема полимера уретановых блоков не нарушало целостности пористого материала. Новым обстоятельством в работах [10, 11] было то, что термодеструкция уретановых и имидных блоков сочеталась с их хемодеструкцией: остаточное после термообработки сополи(уретановой) пленки количество уретановых блоков удалялось из объема полимера путем выдержки в ваннах, содержащих водные растворы кислот. При этом учитывалась стабильность в кислых средах имидных связей и лабильность уретановых связей. В результате проведенных последовательно термо- и хемодеструкционных процессов в пленках сополи(уретан-имида) были получены пористые пленки поли(оксифенилен)пиромеллитимида, обладающие свойствами ультрафильтрационных мембран. Открытым остался вопрос о свойствах пористых пленок поли(оксифенилен)пиромеллитимида, которые можно приготовить в результате селективного деструкционного процесса сополи(уретан-имида), приготовленного ранее [10, 11] в условиях, последовательно сочетающих термодеструкцию с хемодеструкцией полимера в основных средах. В задачу данной работы входит исследование термических, механических и поверхностных свойств пористых пленок поли(оксифенилен)пиромеллитимида, полученных в условиях, сочетающих термодеструкцию исходного сополи(уретан-имида) с хемодеструкцией в основных средах, а также сопоставление свойств этих пленок с пленками, приготовленными при сочетании термодеструкции с хемодеструкцией в кислых средах. Такое сопоставление позволит расширить представления о способах получения ультрафильтрационных мембран на основе поли(оксифенилен)пиромеллитимида, являющегося важнейшим представителем термостойких полимеров класса полиимидов.

Объект исследования

В качестве объекта исследований был выбран поли(уретан-имидный) статистический сополимер типа [(имид)_n-(уретан)]_m, включающий жесткие блоки (4,4'-оксифенилен)пиромеллитимида и гибкие («мягкие») блоки бисуретана на основе поликапролактона. Соплимер был получен при условиях, описанных в работах [10, 11], с использованием в качестве мономеров пиромеллитового ангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира, 2,4-толуиледиизоцианата и поликапролактона ($M_n = 2000$). Исходному сополимеру соответствует структурная формула [10, 11]:



Экспериментальная часть

Образцы пленок исследуемого сополи(уретан-имида) изготавливали поливом полученного в результате проведенного синтеза раствора полимера на стеклянные гидрофобизованные подложки и высушивали при 170°C при условиях, указанных в работах [10, 11]. Предварительную термическую деструкцию (термолиз) образцов проводили в термостате в воздушной атмосфере при температуре 300 и 350°C в течение заданного времени (табл. 1). Последующую химическую деструкцию исходных (высушенных при 170°C) и термолизированных образцов проводили, выдерживая в течение заданного времени в ваннах с двух-, одно- и 0,5- нормальными водными растворами (табл. 1).

После выдержки в ваннах образцы промывали водой и высушивали на воздухе. Исследование свойств полимеров методами ТГА, ДСК, ДМА и АСМ проводилось по методикам, изложенным в [10, 11].

Результаты и обсуждение

Как и в цитируемых работах [10, 11], в представленной статье проводился термолиз исходного сополи(уретан-имида) и последующий гидролиз (хемодеструкция) термолизированных образцов с целью разрушить мягкие полиуретановые блоки и удалить их из объема полимера. С той разницей, что в [10, 11] хемодеструкцию проводили в кислых средах, а в представленной статье проводили в основной. Полное удаление уретановых блоков осуществляется при температурах, при которых нарушается целостность образцов, что обуславливает необходимость дополнительной их хемодеструкции. При обсуждении результатов проведенного исследования следует учесть то обстоятельство, что как имидная, так и уретановая связь разрываются в водных растворах оснований [6, 7], но имидная связь представляется более мобильной. В работах [10, 11] рассмотрен обратный порядок устойчивости указанных связей в случае кислых сред. Образцы пленки исходного сополимера после их прогрева (термолиза) в воздушной среде при температурах 170°C, 300°C и 350°C были подвергнуты щелочному гидролизу. Результаты исследования образцов пленок сополи(уретан-имида) методами ТГА и ДСК представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования образцов пленок сополи(уретан-имида) методами ТГА и ДСК.

Режим прогрева, нормальность раствора КОН и время выдержки в нем	Остаточная масса при 800°C, %	τ_5 , °C	ΔH , Дж/г	$T_{пл}$ (1 скан), °C	$T_{ст}$ (2 скан), °C
170°C, 0,5 н, 24 ч	43,9	342	10,1 ¹ ; 8,1 ²	701; 1952	5,1
170°C, 1 н, 6 ч	46,1	328	6,4 ¹ ; 5,5 ²	831; 1992	3,8
170°C, 1 н, 30 ч	46,1	324	5,9 ¹ ; 5,7 ²	751; 1992	0,1
170°C, 2 н, 6 ч	45,8	327	8,6 ¹ ; 5,8 ²	701; 1992	4,8
170°C, 2 н, 12 ч	46,1	326	7,2 ¹ ; 6,1 ²	701; 1982	3,7
300°C, 2 н, 24 ч	49,0	372	4,1	66,6	5,0
300°C, 2 н, 48 ч	48,7	364	3,3	64,9	–
350°C, 2 н, 24 ч	48,3	376	5,0	66,8	1,1
350°C, 2 н, 48 ч	49,8	376	6,08	65,3	3,9

Следует отметить, что поли(оксифениленоксид)пиралемитимид (полиимид ПМ) разрушает, практически не размягчаясь. На кривых ДСК обнаружены температуры и энтальпии плавления алифатической (уретановой) фазы (индекс 1) и смешанной ароматико-алифатической фазы (имидной фазы, обогащенной уретановой) – индекс 2.

Представляется целесообразным сопоставить данные по хемодеструкции (табл. 1), относящиеся к полимерам, не подвергнутым предварительному термолизу (прогретым при 170°C), и

прошедшим стадию предварительного термоллиза (прогретых при 350°C). Как видно из табл. 1, во втором случае не обнаруживается присутствие в объеме полимеров смешанной фазы, но присутствует в следовых количествах алифатическая фаза. Т.е. в условиях, сочетающих термоллиз и хемодеструкцию в основных средах, полное удаление уретановых блоков из структуры сополи(уретан-имида) не наблюдается. В случае хемодеструкции в кислых средах [10, 11] алифатические блоки из структуры исходного сополи(уретан-имида) удаляются практически полностью. Результаты исследований селективной деструкции образцов сополи(уретан-имида), полученные с помощью метода ДСК, согласуются с данными исследований с помощью метода ДМА (рис. 1).

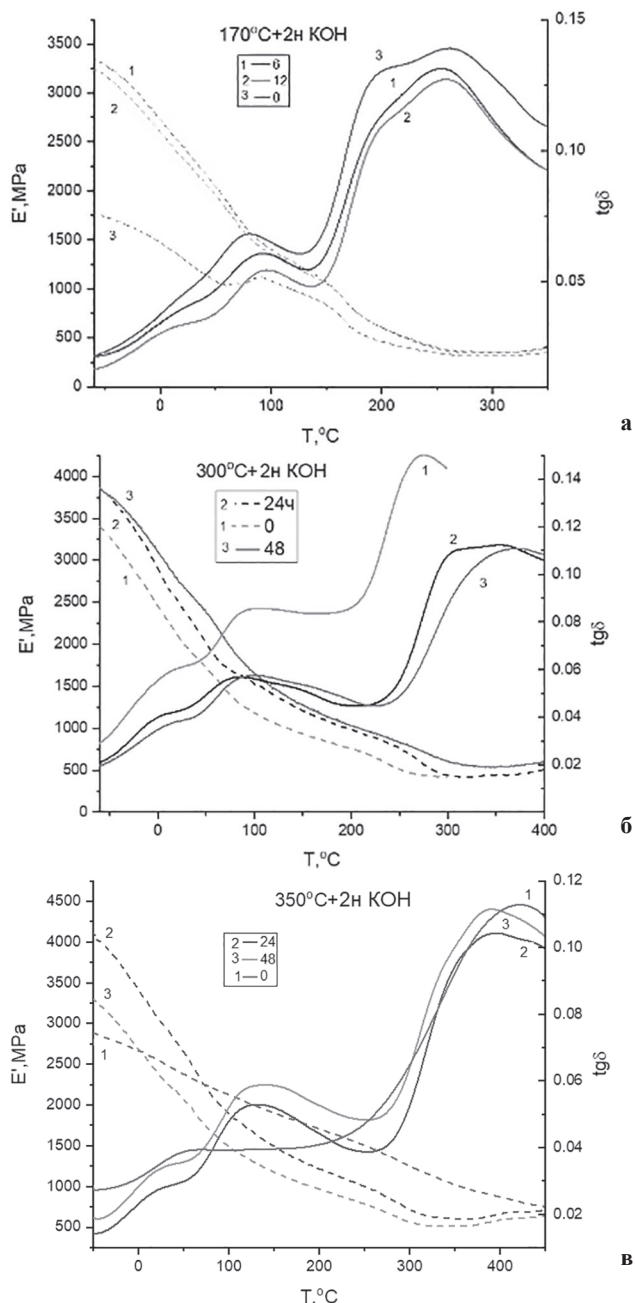


Рис. 1. Кривые ДМА образцов сополи(уретан-имидов) после прогрева и щелочного гидролиза с различным временем экспонирования в растворе 2н КОН: а) 170°C (0; 6 и 12 ч), б) 300°C (0; 24 и 48 ч) и в) 350°C (0; 24 и 48 ч). Отнесение кривых показано цифрами на вставках в рисунки.

На рис. 1 представлены температурные зависимости динамического модуля E' и тангенса потерь $tg\delta$ для исследованных случаев деструкции. Рис. 1а относится к случаю хемодеструкции образцов, прогретых предварительно при 170°C. На рис. 1а прослеживается заметное смещение максимумов на кривых $tg\delta$ в область более высоких температур (примерно на 10°C в низкотемпературной области и на 30°C в высокотемпературной области) по мере увеличения продолжительности времени пребывания образцов в деструкционной ванне. При этом из хода кривых температурной

зависимости модуля E' следует значительное возрастание значения модуля. Указанные обстоятельства, весьма вероятно, обусловлены увеличением в объеме полимеров доли имидных блоков за счет гидролитических превращений уретановых блоков. Рис. 1б и 1в относятся к случаям хемодеструкции образцов, предварительно термоллизированных при температуре 300°C и 350°C соответственно. Ход температурных зависимостей динамического модуля E' и тангенса потерь $tg\delta$ в этих случаях имеет особенности по сравнению с кривыми на рис. 1а. Более выражено проявляются перегибы на кривых $tg\delta$ в низкотемпературной области (50–160°C), что, весьма вероятно, отражает процессы стеклования и плавления остаточных алифатических (уретановых) блоков. В области умеренных температур (200–370°C) наблюдается возрастание и затем спад значений $tg\delta$. Разумно полагать, что при нагревании исследуемых образцов имеет место имидизация амидокислотных звеньев, неизбежно появляющихся в результате раскрытия имидных циклов под действием щелочи. Согласно данным ДСК, в указанной температурной области не обнаруживается присутствие в образцах смешанной ароматико-алифатической фазы. Обращает на себя внимание отображенный на рис. 1в случай хемодеструкции при выдержке образца в ванне в течение 48 ч. Ход кривой $tg\delta$ свидетельствует о практически полном отсутствии в объеме образца уретановых блоков. Необходимо отметить, что во всех исследованных случаях деструкционных процессов испытываемые образцы пленок не теряли целостности. Пленки, подвергнувшиеся деструкции в максимально сложных условиях (выдержка в ванне с 2 н раствором гидрата окиси калия в течение 48 ч после термоллиза образца при температуре 350°C), характеризовались разрывной прочностью $\sigma = 82,5$ МПа, удлинением при разрыве $\epsilon = 22,8\%$, модулем упругости $E = 1707$ МПа. В аналогичных случаях хемодеструкции в кислых средах [10, 11] целостность пленочных образцов нарушалась. Характеристика пор, образовавшихся в пленках в результате проведенной в работе селективной деструкции сополи(уретан-имида), не входит в задачу работы. Однако уместно заметить, что процесс хемодеструкции – деструкции термоллизированных образцов сополи(уретан-имида) в использованной нами основной среде протекает более интенсивно по сравнению со случаем кислых сред [10, 11]. В качестве примера на рис. 2 приводятся АСМ изображения поверхности пленки, подвергнутой щелочному гидролизу, проведенному после термоллиза при 300°C.

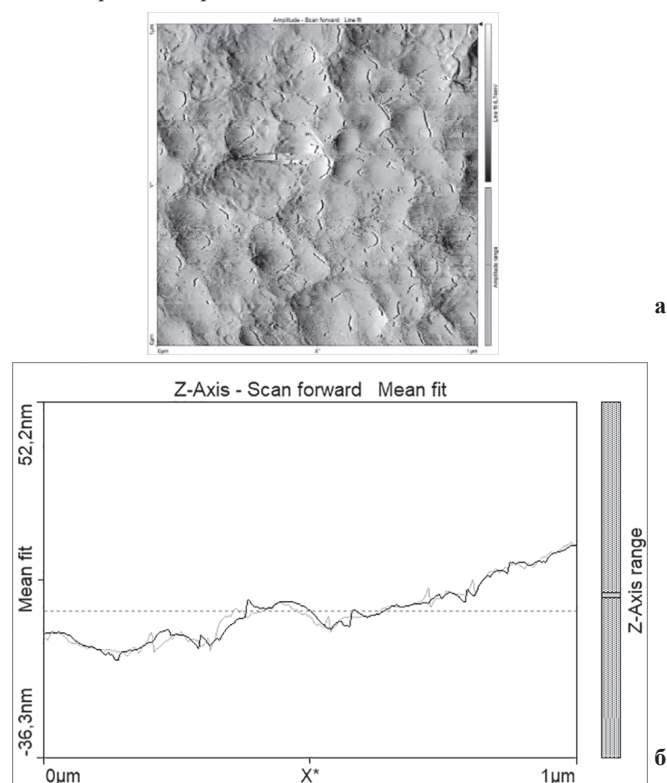


Рис. 2. АСМ-изображение свободной поверхности сополимера, термоллизованного до 300°C и выдержанного в двухнормальном растворе щелочи 48 часов: амплитуды (а), профиль выбранной площади поверхности (б).

Обращает на себя внимание развитая шероховатость поверхности образца, характерная для пленочных образцов с пористой структурой.

Заключение

В заключение следует сказать, что выполненное исследование связано с проблемой разработки пористых полимерных пленок, перспективных для изготовления ультра- и нанофильтрационных мембран в различных технологических применениях. Более конкретно – с задачей изготовления мембранных материалов на основе освоенного промышленностью производства полиимида ПМ. Результаты работы позволяют оценить различия хемодеструкционных процессов с использованием кислых и основных сред.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

Литература

1. Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M. A., Smirnov A.V., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka E.M., Effect of domain structure of segmented poly(urethane-imide) membranes with polycaprolactone soft blocks on dehydration of n-propanol via pervaporation // *Polymers*. 2018. 10(11). P.1222 DOI:10.3390/polym10111222.
2. Liu Li-F., Cai Zhi-B., Shen J.-N., Wu Li-X., Hoek E. M.V., Gao C.-J., Fabrication and characterization of a novel poly(amide-urethane-imide) TFC reverse osmosis membrane with chlorine-tolerant property// *Journal of Membrane Science*. 2014. v. 469. P. 397–409 DOI:10.1016/j.memsci.2014.06.029.
3. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R., Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroimide-containing poly(urethane-imide) hybrid membranes: Synthesis, characterization and gas-transport properties//*Separation and Purification Technology*. 2013, vol. 111, P. 108–118 DOI:10.1016/j.seppur.2013.03.035.
4. Ye H., Li J., Lin Y., Chen J., Chen C., Preparation and pervaporation performances of pea-based polyurethaneurea and polyurethaneimide membranes to benzene/cyclohexane mixture//*Journal of Macromolecular Science*™, 2008. Part A: Pure and Applied Chemistry vol. 45, P. 563–571. DOI: 10.1080/10601320802100697.
5. US Patent #4,929,358. May 29,1990, Koenitzer B.A. Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics.
6. Gallyamov A.A., Structure, properties and application of polyurethane destruction by amines – de-amines and polyamines, 2017, <https://elar.usfeu.ru/handle/123456789/5334>.
7. Bykova E.N., Gofman I.V., Ivankova E.M., Nikolaeva A.L., Yakimansky A.V., Ivanova O.S., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Influence of nanoparticles of various types as fillers on resistance to hydrolysis of films of heat-resistant polyimide//*Nanosystems. Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019. P. 10, 6, 666 – 673 DOI:10.17586/2220-8054-2019-10-6-666-673.
8. Takeichi T., Yamazaki Y., Zuo M., Ito A., Matsumoto A., Inagaki M., Preparation of porous carbon films by the pyrolysis of poly(urethane-imide) films and their pore characteristics // *Carbon*. 2001. vol. 39, P. 257–265 DOI:10.1016/s0008-6223(00)00117-2.
9. Li Z., Liu J., Zheng K.-S., Preparation of carbon membranes from poly(urethane-imide) and poly-imide copolymers. //*New Carbon Materials*, 2009. vol.47(12), P. 2943–2944 DOI:10.1016/j.carbon.2009.06.016.
10. Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Anokhina T.S., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V., Kudryavtsev V.V., Selective destruction of soluble polyurethaneimide as novel approach for fabrication of insoluble polyimide films //*Polymers*. 2022. vol. 14(19). P. 4130. DOI:10.3390/polym14194130 - 02 Oct 2022.
11. Sukhanova T.E., Didenko A.L., Borisov I.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G., Nesterova A.S., Kobaykhno I.A., Kudryavtsev V.V., Volkov A.V. Morphological analysis of poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)-based organic solvent nanofiltration membranes formed by the solution method // *Membranes*. 2022. vol. 12(12), P. 1235 DOI:10.3390/membranes12121235.

К вопросу синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов To the question of the synthesis of aromatic copolyether sulfone ketones

А.А. БЕЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, Д.А. БЕЕВА, М.У. ШОКУМОВА

A.A. BEEV, S.YU. KHASHIROVA, D.A. BEEVA, M.U. SHOKUMOVA

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

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

d.beeva@mail.ru

Исследованы реакции синтеза новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов во взаимосвязи химического строения активированных дигалогенаренов и диолов более простым, экономичным способом. Изучены физико-механические и термические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксифталофенон, сополиконденсация, сополиэфирсульфонкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон.

Synthesis reactions and physico-mechanical, thermal properties of new aromatic copolyethersulfone ketones were studied in relation to the chemical structure of activated dihaloarenes and diols in a simpler, more economical way. It is shown that by controlling the ratio of monomers and the order of their introduction into the copolycondensation reaction, it is possible to obtain aromatic copolyethersulfone ketones with increased temperature and physicomachanical characteristics.

Keywords: copolycondensation, 4,4'-dioxydiphenyl, 4,4'-dioxiphthalophenone, copolyethersulfoneketone, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone,

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-10-13

Введение

Развитие современных наукоемких технологий многих отраслей, таких как электронная, космическая, автомобильная, авиационная, электротехническая и другие, требуют применения новых полимерных соединений, обладающих высокими эксплуатационными показателями. Это, в свою очередь, способствует росту числа исследований в области создания новых органических полимеров и композиционных материалов более экономичными и простыми методами. Поэтому повышенное внимание уделяется также усовершенствованию способов получения высокомолекулярных соединений. К важным инженерным пластикам относятся, наряду с другими, материалы на основе ароматических сополиэфирсульфонкетонов (АСПЭСК). Регулирование порядка чередования мономеров и элементарных звеньев в таких сополимерах дает возможность сочетать полезные свойства разных классов полиэфиров: полисульфонов, полиамидов, полиимидов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов и других. Поэтому вопросы изучения процессов синтеза новых АСПЭСК с повышенными эксплуатационными параметрами с одновременным упрощением технологии их получения являются важными и оправданными в экономическом плане.

В работах [1–3] синтезированы ароматические сополиэфиры и полиэфирсульфонкетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина, фенолфлуорена, и описаны способы их получения. Процессы синтеза этих полиэфиров являются многостадийными и длительными. Сначала получают олигосулфонкетоны в среде высококипящих растворителей, например, диметилсульфоксида, в течение 7–10 часов. Затем олигосулфонкетоны выделяют из раствора, очищают и сушат в течение 48 часов.

Далее полученные олигомеры вводят в реакции с дигалогенаренами для получения сополимеров. Реакцию синтеза сополимеров проводят в диметилсульфоксиде при 170–180°C в течение 8–10 часов, реакционный раствор разбавляют трехкратным объемом растворителя, используемого при синтезе, и осаждают. Затем сополимер очищают, сушат в течение 48 часов. Проведены работы [4–11] по синтезу новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов по упрощенной и более информативной методике.

Экспериментальная часть

В настоящей работе впервые при синтезе поликонденсационных полимеров, проводимом в растворе с азеотропной отгонкой побочных продуктов реакции, применена усовершенствованная установка, позволяющая объективно и корректно следить за протеканием реакции сополиконденсации.

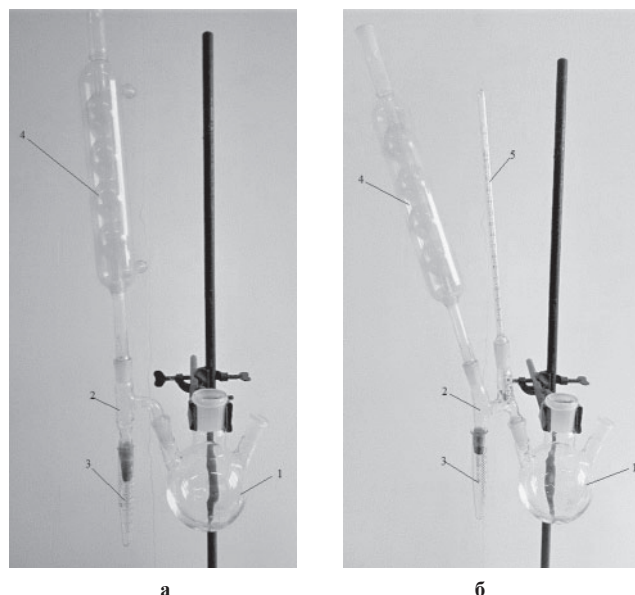


Рис. 1. Установки по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации: а – обычная, б – усовершенствованная. 1 – реакционная колба; 2 а – обычная ловушка Дина-Старка; 2 б – усовершенствованная ловушка Дина-Старка; 3 – приемник отгоняемой жидкости; 4 – обратный холодильник; 5 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров жидкости.

Традиционный способ проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации не совсем удобен для определения степени завершенности реакции, например, в тех случаях, когда не стоит задача получить слишком высокомолекулярные

Таблица 1. Некоторые свойства синтезированных АСПЭСК.

Опыт №	Мольное соотношение мономеров ДОФ:ДОДФ/ДХДФС:ДФБФ	ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С			$T_{\text{стек}}, ^\circ\text{C}$	$\Pi_{\text{прив}}, \text{дл/г}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\bar{A}$ с надрезом, кДж/м ²
		2%	5%	10%				
1	0,1:0,9/0,1:0,9	541	549	567	201	0,97	83,2	17,0
2	0,2:0,8/0,2:0,8	532	539	553	213	0,92	84,5	23,0
3	0,3:0,7/0,3:0,7	525	531	544	222	0,86	86,1	28,0
4	0,5:0,5/0,5:0,5	519	525	534	233	0,80	89,3	32,0
5	0,7:0,3/0,7:0,3	512	519	522	245	0,74	93,8	37,0
6	0,9:0,1/0,9:0,1	505	513	518	252	0,65	98,0	40,0
7	0,1:0,9/0,1:0,9	474	487	496	183	0,51	81,1	12,0

полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирования, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно полимерам с высокой молекулярной массой (полиэфирэфиркетоны, полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава трудно переработать этим методом. В этом аспекте предлагается новая усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных поликонденсационных реакций в растворе. На рис. 16 показана установка по синтезу поликонденсационных полимеров в растворах с использованием усовершенствованной ловушки Дина-Старка.

Отличие усовершенствованной установки от обычной заключается в том, что в переходное устройство аппарата Дина-Старка, установлено дополнительное колено, куда вставляется термометр (рис. 16-2).

Использование усовершенствованной установки позволяет корректно отслеживать температуру отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторые другие физические параметры, например, показатель преломления; снимать ИК-спектры и др. При протекании реакции поликонденсации в определенном временном интервале эти показатели меняются. Наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси можно считать временем завершения реакции. При этом способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до того момента, когда получается гипервязкий высокомолекулярный полимер.

Пример синтеза ароматического сополиэфирсульфонкетона

Синтез сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диоксифталофенона (ДОФ), 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ), 4,4'-дихлордифенилсульфона ДХДФС и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) при мольных соотношениях: ДОФ:ДОДФ = 0,1:0,9; ДХДФС:ДФБФ = 0,1:0,9.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина-Старка (позволяет следить за температурой отгоняемых паров) и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают: 4,775 г (0,015 моль, 10%) ДОФ; 25,14 г (0,135 моль, 90%) ДОДФ; 4,308 г (0,015 моль, 10%) ДХДФС; 27 г (0,195 моль) карбоната калия; 400 мл N,N-диметилацетамида; затем включают подачу газообразного азота. Температуру повы-

шают до 170°C (в бане), отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. После полной отгонки воды температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение. Выдерживают 30 минут и опускают температуру до 90°C. При постоянной подаче азота добавляют в колбу 29,458 г (0,135 моль, 90%) ДФБФ. Снова повышают температуру до 170°C (в бане) и выдерживают в течение трех часов. Смесь в горячем состоянии разбавляют отогнанным в ходе реакции ДМАА и осаждают полимер, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном перемешивании. Осадок сополиэфирсульфонкетона отфильтровывают, промывают водой от ионов N,N-диметилацетамида и сушат при 90°C 2 часа, далее при 150°C 3 часа под вакуумом. Характеристики АСПЭСК приведены в таблице 1.

Приведенные вязкости определены для 0,5%-ных растворов АСПЭСК в ДМАА или дихлоруксусной кислоте. Прочность при разрыве (σ_p) определена на лопатках тип 5 по ГОСТ 11262-2017, отлитых на литейной машине, при скорости растяжения 10–20 мм/мин. Ударная вязкость с надрезом $\bar{A}$ определена на образцах с размерами 4×6×10 мм на приборе «Динстат» по ОСТ 1-90382-88.

Температуры стеклования ($T_{\text{стекл.}}$) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (PerkinElmer) при скорости нагрева 10°C/минуту. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе PerkinElmer при скорости подъема температуры 5 град/ минуту.

Обсуждение результатов

Ароматические сополиэфирсульфонкетоны получены в работе из четырех исходных веществ. В качестве нуклеофильных реагентов использованы 4,4'-диоксифталофенон и 4,4'-диоксидифенил, а электрофильными выступали соединения 4,4'-дихлордифенилсульфон и 4,4'-дифторбензофенона.

Реакции сополиконденсации проведены непрерывным методом при поэтапной загрузке дигалоидпроизводных, разбавлении реакционной смеси, отогнанной в ходе синтеза азеотропной смеси растворителя и воды. Для сравнения результатов проведены синтезы с одновременной загрузкой исходных реагентов.

По реакциям высокотемпературной сополиконденсации получены новые АСПЭСК [4], строение показано на схеме 1.

Возможно, что также получается определенная доля сополимеров статистического строения (схема 2).

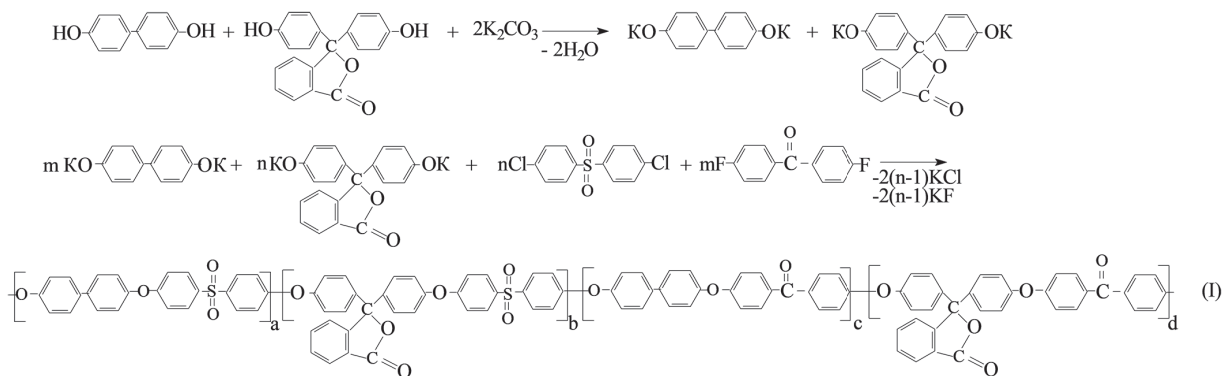


Схема 1.

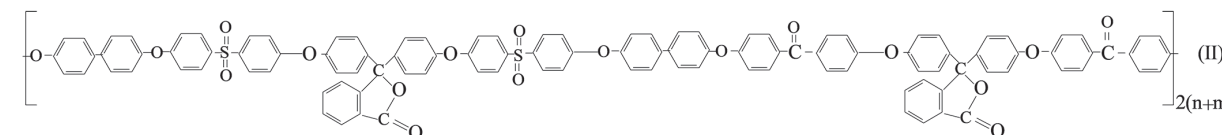


Схема 2.

Определение влияния порядка введения реагентов при получении АСПЭСК на приведенную вязкость выявило, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между нуклеофильными реагентами и менее активным электрофильным (ДХДФС), затем ввести более активный электрофильный реагент (ДФБФ). В таблице 1 приведены свойства синтезированных ароматических сополиэфирсульфонатов. Для сравнения проведен идентичный опыт №1 синтез сополиэфирсульфоната, но с одновременной загрузкой всех мономеров (табл. 1, опыт №7). Как видно, при поэтапном введении мономеров получаются более высокие результаты по исследованным свойствам.

Использованный в работе новый прием – разбавление реакционной смеси отогнанной в ходе получения АСПЭСК смесью растворителя и воды – упрощает стадию выделения сополимера, экономит органический растворитель, удешевляет стоимость конечного продукта и улучшает очистку АСПЭСК от примесей ионного характера. И самое главное, дает возможность более точно следить за степенью завершенности реакции поликонденсации.

Рис. 2 демонстрирует зависимости приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ. По рис. 2 легко заметить, что увеличение содержания нуклеофильного ДОДФ и электрофильного ДФБФ в сополимерах сопровождается повышением вязкости и снижением температуры стеклования АСПЭСК. Последнее можно объяснить повышением сегментальной подвижности сополиэфирсульфонатов с увеличением мольной доли этих реагентов.

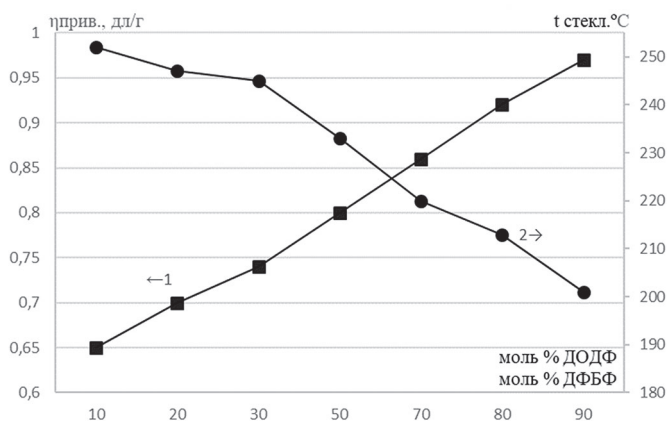


Рис. 2. Зависимость приведенных вязкостей (1) и температур стеклования АСПЭСК (2) от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ.

Повышение содержания нуклеофильного реагента ДОДФ и электрофильного ДФБФ в ароматических сополиэфирсульфонатах способствует увеличению их термоокислительной

устойчивости при одновременном понижении прочности при разрыве (рис. 3).

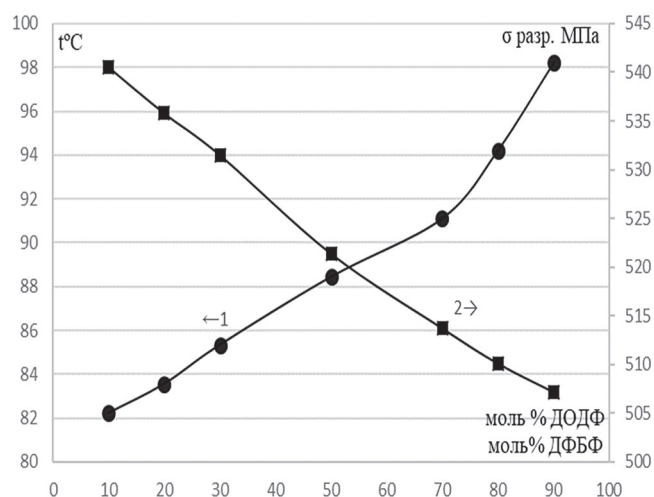


Рис. 3. Зависимость температур 2%-ной потери массы (1) и прочности при разрыве (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ.

Можно предположить следующий, наиболее вероятный, согласующийся с общепринятыми представлениями механизм реакции образования АСПЭСК. Нуклеофильное замещение атомов галогенов диолами в 4,4'-дифторбензофеноне и 4,4'-дихлордифенилсульфоне протекает через стадию образования комплексов Мейзенгеймера, при которой имеет место стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроноакцепторной группы (схема 3).

Синтезированные в работе сополиэфирэфиркетоны представляют интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Проводить процессы сополиконденсации можно как поэтапно, так и при одновременной загрузке реагентов, что, в свою очередь, определяется поставленными задачами. Разработанная усовершенствованная методика проведения высокотемпературных поликонденсационных реакций в растворе является информативной и позволяет объективно следить за течением реакции синтеза полимеров, упрощает выделение и очистку конечных продуктов.

Литература

1. Perces V., Nava H. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. I. Poly (1,1'-dinaphthyl ether phenyl sulfones) and Poly (1,1'-dinaphthyl ether phenyl ketones). Y. of polymer science: 1988, Part A: polymer chemistry v. 26, p. 783–805.

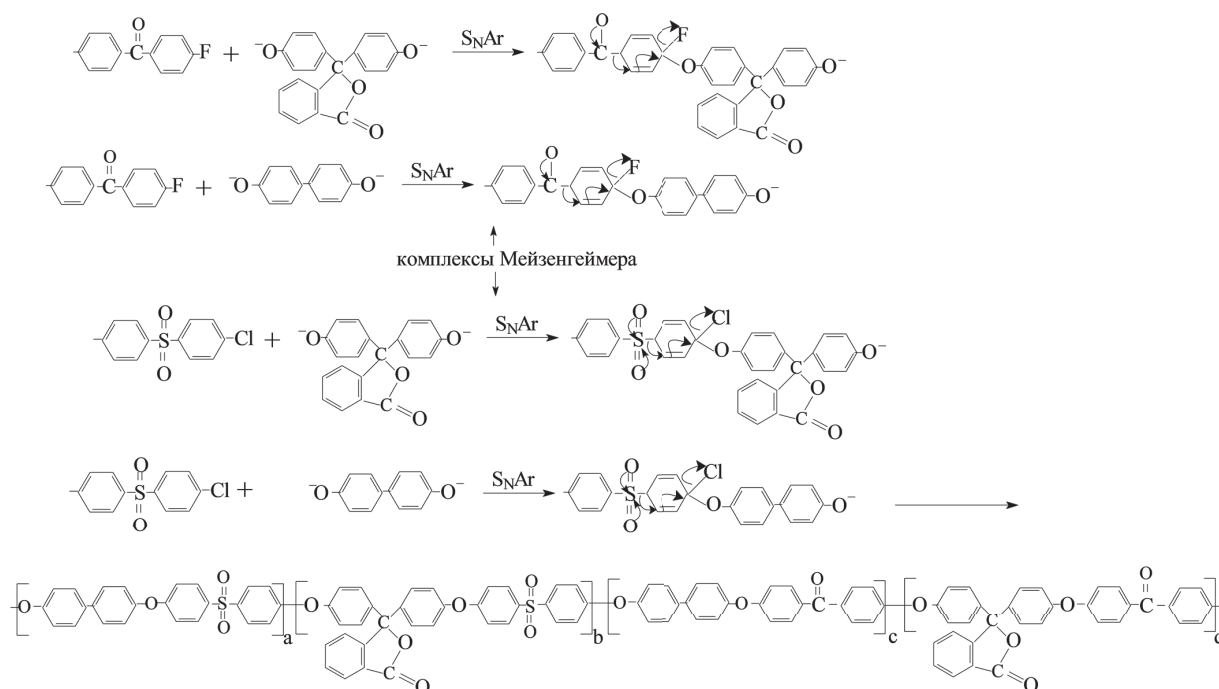


Схема 3.

2. Патент № 2436762 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Оpubл. 20.12.2011. Бюл. №35.
3. Патент № 2556229 Российская Федерация. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. №19.
4. Патент № 2691394 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Оpubл. 13.06.2019. Бюл. №17.
5. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived from Hydroquinone. // Fibre Chemistry. March 2018. Volume 49, h – Issue 6. P. 411–413. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9910-6>.
6. Патент № 2688142 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Оpubл. 20.05.2019. Бюл. №14.
7. Патент № 2698719 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 29.08.2019. Бюл. №25.
8. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Shokumova M.U., Aloe V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synthesis by nucleophilic substitution reaction. // Key Engineering Materials. 816 KEM, 2019. P. 9–13.
9. Патент № 2698714 Российская Федерация. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 29.08.2019. Бюл. №25.
10. Патент № 2710365 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 26.12.2019. Бюл. №36.
11. Beev A.A., Khashirov A.A., Beeva D.A., Shokumova M.U. Influence Of copolycondensation Conditions On The Synthesis And Properties Of Aromatic Copolysulphonketones. //Key Engineering Materials, 2021. Vol. 899. P. 532–539.

Термостойкие углеволокнистые композиционные материалы на основе плавкого олигоимида

Heat-resistant carbon fiber composite materials based on fusible oligoimide

Г.В. ВАГАНОВ, Л.А. МЯГКОВА, Л.С. ЛИТВИНОВА, Е.Н. ПОПОВА,
В.Е. СМЕРНОВА, В.В. ВАГАНОВ, В.М. СВЕТИЧНЫЙ, В.Е. ЮДИН

G.V. VAGANOV, L.A. MYAGKOVA, L.S. LITVINOVA, E.N. POPOVA,
V.E. SMIRNOVA, V.V. VAGANOV, V.M. SVETLICHNY, V.E. YUDIN

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg, Russia

glebvaganov@mail.ru

В работе получены олигоимидные порошковые связующие типа ИДА на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида с различной молекулярной массой. Методом электростатического напыления на углеродную ткань порошкового олигоимидного связующего с последующим высокотемпературным каландрированием и горячим прессованием препрегов получены углепластики. Определены термические и механические характеристики полученных углепластиков.

Ключевые слова: углепластики, олигоимидное связующее, термостойкость, трещиностойкость, механические свойства

In this work, oligoimide powder binders of the IDA type based on 4,4'-oxydiphthalic anhydride and bis-(4-acetamido)diphenyl oxide with different molecular weights were obtained. CFRPs were obtained by electrostatic spraying of a powdered oligoimide binder onto a carbon fabric, followed by high-temperature calendaring and hot pressing of prepregs. The thermal and mechanical characteristics of the obtained carbon composites are determined.

Keywords: carbon composites, oligoimide binder, heat resistance, crack resistance, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-14-16

Введение

В настоящее время востребованы углеволокнистые композиционные материалы, способные длительно сохранять работоспособность при высоких (более +200°C), а также низких температурах. Сочетание высокой теплостойкости, прочности, жесткости и вязкости разрушения делает углепластики на основе полиимидных (ПИ) связующих перспективными для изготовления деталей конструкций высокоскоростных транспортных средств и т.п. [1, 2].

На сегодняшний день термостойкие углепластики получают на основе термореактивных полиимидных связующих, главным образом, по традиционной технологии, т.е. с использованием раствора форполимера, полиамидокислоты (ПАК) с последующим термическим отверждением [3, 4]. Однако данные углепластики являются достаточно пористыми вследствие невозможности полного удаления высококипящего растворителя, используемого при растворении ПАК. Кроме того, обладая высокой стабильностью размеров, термостойкостью и стойкостью к различным внешним воздействиям окружающей среды, углепластики на основе термореактивных ПИ связующих относятся к хрупким материалам с невысокими значениями трансверсальной и сдвиговой прочности [5].

Одним из привлекательных методов получения полиимидных связующих для углепластиков является их синтез из диангидридов и диацетильных производных ароматических диаминов [6, 7], так называемые плавкие связующие типа имидиацетильного (ИДА). Среди достоинств использования связующих типа ИДА – получение термо- и теплостойких углеволокнистых композиционных материалов и возможность получения углепластиков без использования высококипящих растворителей.

Материалы, получаемые на основе дисперсии полимеров, обладают улучшенным качеством при меньшей себестоимости по сравнению с материалами, полученными традиционными способами – с использованием растворов полимеров. Такие процессы получения композиционных материалов характеризуются макси-

мальной эффективностью использования полимеров, могут быть легко автоматизированы, минимально загрязняют биосферу, при этом отсутствуют затраты на специальное хранение [8].

В данной работе получены углепластики на основе олигоимидного связующего ИДА с различной молекулярной массой. Представлены результаты исследований влияния молекулярной массы олигоимида на термические и механические свойства углепластиков.

Материалы и методы

В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика была использована однонаправленная углеродная лента ЭЛУР П-0,08 (ГОСТ 28006-2023, ООО «Арагон», Россия) с линейной плотностью 15 г/м.

В качестве матрицы углепластика использовалось олигоимидное связующее ИДА (Имид ДиАцетильный), разработанное в ИВС РАН [7] на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида (диангидрид ДФО) и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ). Синтез олигоимида осуществляли в расплаве мономеров при 300°C с различной степенью удаления летучих (от 8 до 20%). Степень удаления летучих соответствует степени конверсии реакции получения полиимида. Получение связующего ИДА протекает по реакции переацилирования 1,4-бис-(ацетамидо)ариленов диангидридами тетракарбоновых кислот. На первых стадиях реакции образуется набор олигомеров, содержащих ангидридную и N-ациламинную группу, который используется в качестве форполимера для пропитки углеткани (рис. 1). Химическая структура полученных олигомеров была доказана в наших более ранних публикациях [7].

Для получения углепластика синтезированное олигоимидное связующее ИДА измельчалось до порошкообразного состояния и просеивалось через сито 125 мкм. Далее методом электростатического напыления порошок олигоимида был нанесен на углеродную ленту ЭЛУР П 0,08 с дальнейшим каландрированием при температуре от 115 до 280°C (в зависимости от степени конверсии

олигоимида). Полученные препреги полиимидов прессовали при температуре 350°C в течение 1 часа и давлении 0,3 МПа по технологии, описанной в наших более ранних публикациях [9, 10]. При такой температуре в связующем типа ИДА происходило раскрытие ацильного производного диаминонного фрагмента и превращение в полиимид при взаимодействии с диангидридом.

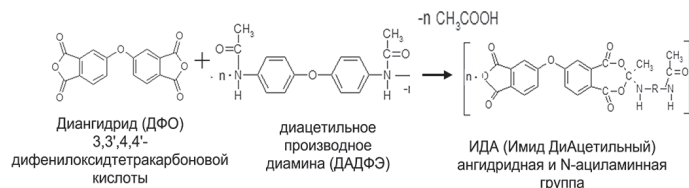


Рис. 1. Схема получения олигоимида ИДА.

Определение молекулярных масс (ММ) олигоимида проводили с использованием жидкостного хроматографа Agilent Technologies 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором. Для определения ММ приготавливали раствор олигоимида в диметилформамиде.

Образцы углепластиков для определения вязкости межслоевого разрушения (или критической скорости высвобождения энергии деформирования) G_{1c} имели характерные размеры: ширина ~ 15 мм, длина – 120 мм, толщина – 3 мм, $l_0 = 30$ мм (l_0 – начальная длина трещины, т.е. расстояние от ее вершины до оси приложения усилий). Образцы углепластиков испытывались на разрывной машине 1958У-10-1 (Россия) при комнатной температуре по методу «двойной консольной балки». Скорость нагружения образца за берега трещины составляла 10 мм/мин. Детальное описание метода исследования на межслоевое разрушения углепластика приведено в [9].

Испытания на прочность при изгибе (σ_b) углепластиков проводились методом трехточечного изгиба согласно ГОСТ Р 56810 на разрывной машине 1958У-10-1 при комнатной температуре. Образцы для испытания на трехточечный изгиб представляли собой пластины толщиной 1 мм и шириной 12 мм. Расстояние между опорами 25 мм, скорость нагружения образца составляла 2 мм/мин.

Термические свойства образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Испытания проводили в интервале температур от 30 до 450°C при скорости нагрева 10°C/мин в инертной атмосфере (аргон). По кривым ДСК определяли температуру стеклования и плавления, а также энтальпию плавления кристаллической фазы. Для определения содержания связующего и температуры начала процесса термического разложения в углепластиках использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА) с применением прибора TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Испытания проводили в диапазоне температур от 30 до 700°C при скорости подъема температуры 10°C/мин в инертной среде (аргон) и на воздухе (для определения содержания связующего).

Температурные зависимости модуля накопления (E') и потерь (E'') определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (NETZSCH, Германия) в режиме трёхточечного изгиба. Измерения проводились при частоте 1 Гц, амплитуде деформации 0,1%, скорости подъема температуры 5°C/мин.

Обсуждение результатов

В результате синтеза связующего ИДА с разной степенью удаления летучих (степень конверсии реакции) были получены олигоимида с различной молекулярной массой (таблица 1). При повышении степени конверсии растет молекулярная масса вследствие увеличения длины молекул олигомера (таблица 1).

В соответствии с данными ТГА содержание волокна в углепластике изменяется от 83 до 69 масс.% в зависимости от степени

конверсии. При увеличении степени конверсии реакции поликонденсации снижается концентрация волоконного наполнителя (таблица 2), так как снижается доля летучих, удаляемая в процессе превращения олигоимида в полиимид.

Данные ДСК и ТГА анализа углепластиков на основе связующего ИДА с различной молекулярной массой олигомера приведены в таблице 2. При возрастании молекулярной массы олигоимида температура стеклования немного увеличивается, только в случае образца углепластика на основе олигоимида ИДА 4, имеющего самую высокую молекулярную массу. Кроме того, следует отметить, что для данного образца углепластика появляется кристаллическая фаза, которая плавится при температуре 381°C.

На основе полученных ТГА данных можно сделать вывод, что все исследуемые полиимидные углепластики стабильны до температуры ~ 578°C, после чего начинают активизироваться процессы термодеструкции (таблица 2). Увеличение молекулярной массы олигоимида практически не оказывает влияния на температуру, при которой происходит потеря 5% массы полимера.

Таблица 1. Результаты измерения молекулярной массы олигомеров ИДА с различной степенью конверсии.

Наименование образца	Степень конверсии, %	M_n^*	M_w^*	M_w/M_n
ИДА 1	8	1500	1800	1,2
ИДА 2	12	2700	3700	1,4
ИДА 3	18	4700	6700	1,6
ИДА 4	20	4900	7200	1,5

* M_n – среднечисловая молекулярная масса; M_w – средневесовая молекулярная масса

Результаты исследований температурных зависимостей модулей упругости и потерь при изгибе образцов углепластиков представлены на рис. 2. Максимум модуля потерь для углепластиков проявляется при ~ 265–270°C (рис. 2б). Однако для углепластика на основе олигоимида с самой высокой степенью конверсии наблюдается максимум в области 355°C.

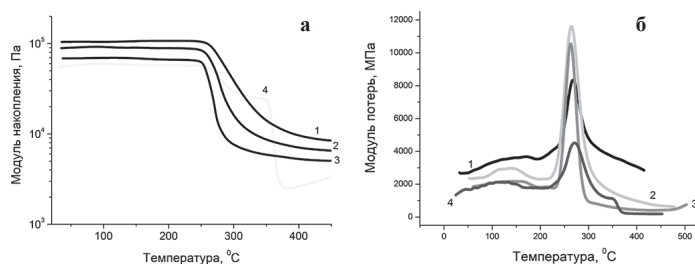


Рис. 2. Зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) от температуры для углепластиков для образцов олигоимида: 1 – ИДА 1; 2 – ИДА 2; 3 – ИДА 3; 4 – ИДА 4.

Присутствие второго максимума обусловлено наличием кристаллической фазы в углепластике на основе олигоимида ИДА 4.

Для температурной зависимости модуля упругости при изгибе для всех углепластиков, кроме углепластика на основе олигоимида ИДА 4, характерен одноступенчатый механизм снижения модуля с повышением температуры, который связан с началом процесса размораживания сегментальной подвижности полиимиды (выше 255°C). В случае углепластика на основе олигоимида ИДА 4 прослеживается двухступенчатый механизм снижения модуля, что обусловлено присутствием кристаллической фазы. После некоторого снижения модуля упругости выше 255°C, он остается на высоком уровне вплоть до температуры ~ 350°C, после чего идет окончательный спад модуля. С повышением степени конверсии

Таблица 2. Свойства углепластиков на основе олигоимида ИДА.

Образец углепластика	T_c , °C	t_5 , °C	$T_{пл}$, °C	G_{1c} , Дж/м ²	s_b , МПа	E' , ГПа	V_f , об.%
ИДА 1	271	585	-	396±20	1600±19	125±5,5	79
ИДА 2	272	582	-	543±35	1510±120	110±6,1	72
ИДА 3	272	578	-	1003±48	1315±63	91±7,3	69
ИДА 4	275	580	381	1227±51	1213±33	85±4,8	64

где T_c – температура стеклования, t_5 – температура потери 5% массы полимера, $T_{пл}$ – температура плавления, G_{1c} – межслоевая вязкость разрушения (трещиностойкость), s_b – прочность при изгибе; E' – модуль упругости при изгибе, V_f – объемное содержание углеродного волокна.

реакции поликонденсации модуль упругости углепластика снижается, что обусловлено уменьшением содержания углеродного волокна.

Данные по исследованию механических свойств углепластиков приведены в таблице 2. При повышении степени конверсии наблюдается некоторое снижение прочности и модуля при изгибе, что обусловлено уменьшением концентрации армирующего наполнителя в углепластике.

С повышением степени конверсии полиимида наблюдается значительное повышение параметра трещиностойкости (таблица 2). Так, повышение степени конверсии с 8% до 20% приводит к повышению трещиностойкости ~ на 300%. Такое существенное возрастание значения трещиностойкости при снижении доли летучих в олигоимидном связующем связано как с возрастанием доли связующего в углепластике, так и, возможно, с образованием более длинных макромолекул полиимида.

Заключение

В работе были получены тепло- и термостойкие углепластики методом электростатического распыления порошкообразного олигоимида ИДА с различной степенью конверсии.

Исследование трещиностойкости углепластиков в широком температурном диапазоне испытаний показало, что увеличение температуры испытания от комнатной до 200°C приводит к значительному (в 2,5 раза) росту параметра G_{IC} .

Результаты проведенных исследований показали, что, повышая степень конверсии реакции образования полиимида, можно значительно изменять параметр трещиностойкости углепластиков. Установлено, что повышение степени конверсии приводит к значительному, более чем в 3 раза, повышению трещиностойкости.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда №2223-20117 (<https://rscf.ru/project/22-23-20117>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 13 апреля 2022 г. № 09/2022.

Литература

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров, М.: Наука, 1983, 328 с.
2. Liaw D.J., Wang K.L., Huang Y.C., Lee K.R., Lai J.Y., Ha C.S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2012, Vol. 37, P. 907–974.
3. Chen J., Yang S., Tao Z., Hu A., Fan L. Processing and Properties of Carbon Fiber-reinforced PMR Type Polyimide Composites // High Performance Polymers. 2006. V. 18. P. 377–396.
4. Meng X., Yan J., Fan W., Liu J., Wang Z., Lid G. Thermosetting polyimides and composites based on highly soluble phenylethynyl-terminated isoimide oligomers // RSC Adv. 2014. V.4. P. 37458–37469.
5. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия. 1991. 336 с.
6. Popova E.N., Yudin V.E., Myagkova L.A., Svetlichnyi V.M., Tatarnova E.A., Muzafarov A.M., Saprykina N.N., Elokhovskii V.Yu., Vaganov G.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. №12. P. 1873–1879.
7. Светличный В.М., Мягкова Л.А., Нестеров В.В., Бельников Н.Г., Гофман И.В., Губанова Г.Н., Юдин В.Е., Костерева Т.А., Панов Ю.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Кудрявцев В.В. Синтез пленкообразующих полиимидов по реакции переацилирования 1,4-бис(ацетамидо)ариленов диангидридами тетракарбоновых кислот // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, №3. С. 373–381.
8. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы. Минск: Наука и техника, 1992. 256 с.
9. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Иванькова Е.М. Углепластики на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, №1. С. 38–44.
10. Ваганов Г.В., Диденко А. Л., Мягкова Л. А., Елоховский В.Е., Попова Е.Н., Юдин В.Е. Вязкоупругие свойства углепластиков на основе порошковых полиимидных связующих // Письма в Журнал технической физики. 2023. Т. 49, № 10. С. 21–23.

Об упрощенных методах определения упругих постоянных слоистых полимерных композитов

On simplified methods for determining the elastic constants of layered polymer composites

Д.Д. ВЛАСОВ, О.Ю. СКЛЕМИНА, А.Э. ПОЛЯКОВ

D.D. VLASOV, O.Y. SKLEMINA, A.E. POLYAKOV

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия
Institute of Mechanical Engineering named after A. A. Blagonravov of RAS, Moscow, Russia
sklemina97@yandex.ru

В работе рассматривается стандартный послойный метод расчета композитных конструкций. Выделены основные проблемы метода и проанализированы подходы, позволяющие упростить расчет. Показано, что с помощью перехода к инвариантам можно восстановить упругие постоянные монослоя на основе только одного эксперимента. Рассмотрены упрощенные тензорные преобразования при повороте системы координат. Сделан вывод о границах применимости упрощенных соотношений для различных материалов.

Ключевые слова: полимерные волокнистые композиты, послойный метод расчета, упругие постоянные, инвариант, модуль упругости вдоль волокон, анизотропия свойств

The paper considers the standard layer-by-layer method for calculating composite structures. The main problems of the method are highlighted and the approaches which allow to simplify the calculation are analyzed. It is shown that the transition to trace can be used to restore the elastic constants of a monolayer on the basis of only one experiment. Simplified tensor transformations for rotating the coordinate system are considered. The conclusion about the limits of applicability of the simplified relations for different materials is made.

Keywords: polymer fiber composites, layer-by-layer method of calculation, elastic constants, trace, modulus of elasticity along fibers, anisotropy of properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-17-20

Введение

В последние десятилетия стремительно растет доля применения в промышленности волокнистых полимерных композитов (ПКМ), что делает актуальными вопросы проектирования ответственных композитных конструкций. При этом сами материалы обладают сложной неоднородной структурой: несущие детали зачастую представляют собой набор однонаправленных слоев угле-, стекло- или органопластика, расположенных под различными углами. Ввиду одновременно слоистой и волокнистой структуры для ПКМ характерна существенная анизотропия упругих и прочностных свойств, что значительно осложняет инженерный расчет элементов конструкций.

На сегодняшний день главный инструмент для расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) и прочности композитов – это послойный метод. Он необходим для решения двух основных задач в механике композитов: расчета напряжений в монослоях при известных средних напряжениях всего пакета слоев, а также для определения упругих свойств детали на основе характеристик монослоя [1, 2]. Метод нашел широкое применение в различных расчетных комплексах и программах. Однако в ходе его реализации возникают принципиальные сложности на нескольких промежуточных этапах. В первую очередь, для пересчета технических констант материала в матричные необходимо знать весь набор упругих постоянных монослоя, что требует проведения целого комплекса испытаний. А во-вторых, выражения для тензорных преобразований при переходе от системы координат (СК) монослоя в СК детали являются громоздкими и неудобными, что создает проблемы, например, при ручных или итерационных расчетах.

Целью настоящей работы является обзор и обоснование применимости существующих методов упрощения послойного метода расчета композитных конструкций. Для этого рассмотрены расчеты слоистых углепластиков и стеклопластиков по двум приближенным методикам и их сравнение с классическими методами.

Послойный метод расчета композитных конструкций

Послойный метод расчета НДС волокнистых композитов обычно делится на восемь этапов. Полное описание методики не входит в задачи авторов, потому далее рассмотрены только этапы, вызывающие сложности при расчетах [3].

Первый этап заключается в экспериментальном определении технических упругих постоянных однонаправленного монослоя (рис. 1). Поскольку в данном случае рассматривается плоское НДС ортотропного материала, необходимо определить четыре независимые постоянные: два модуля Юнга E_1 , E_2 , модуль сдвига G_{12} и коэффициент Пуассона ν_{12} . Меньший коэффициент Пуассона не является независимым и определяется из выражения:

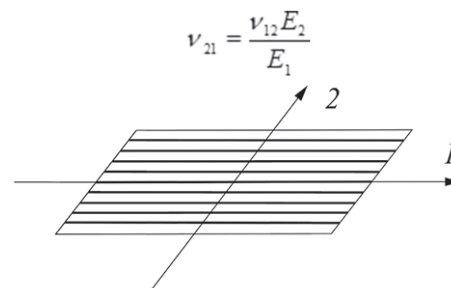


Рис. 1. Однонаправленный монослой ПКМ.

На **втором этапе** технические константы пересчитываются в матричные по формулам:

$$\begin{aligned} E_{11}^0 &= \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; & E_{22}^0 &= \frac{E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ E_{12}^0 &= \frac{E_1\nu_{21}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; & E_{66}^0 &= G_{12}. \end{aligned} \quad (1)$$

Так находятся четыре компоненты матрицы упругих модулей $[E^0]$ монослоя. Схожим образом определяются и компоненты ма-

трицы податливостей $[S^0]$. Надстрочный индекс «0» относится к характеристикам монослоя.

Третий этап сводится к преобразованию матрицы упругих модулей $[E^0]$ и податливостей $[S^0]$ в координатах монослоя к матрицам в координатах детали $[E_\alpha^0]$, $[S_\alpha^0]$ (рис. 2) с помощью тензорных преобразований (2). Здесь следует отметить, что при повороте СК монослоя теряет свойство упругой симметрии, поэтому число констант в новых матрицах равно шести. Для удобства записи приняты обозначения $\cos\alpha = c$; $\sin\alpha = s$.

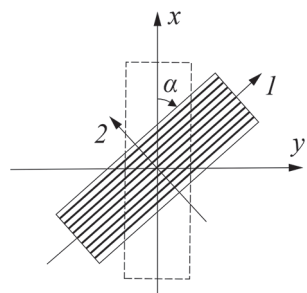


Рис. 2. Схема поворота системы координат.

$$\begin{aligned} E_{xxxx}^0 &= E_{11}^0 c^4 + E_{22}^0 s^4 + 2(E_{12}^0 + 2E_{66}^0) s^2 c^2; \\ E_{xyxy}^0 &= (E_{11}^0 + E_{22}^0 - 4E_{66}^0) s^2 c^2 + E_{12}^0 (s^4 + c^4); \\ E_{xxyy}^0 &= [E_{11}^0 c^2 - E_{22}^0 s^2 + (E_{12}^0 + 2E_{66}^0)(s^2 - c^2)] sc; \\ E_{yyyy}^0 &= E_{11}^0 s^4 + E_{22}^0 c^4 + 2(E_{12}^0 + 2E_{66}^0) s^2 c^2; \\ E_{yyxy}^0 &= [E_{11}^0 s^2 - E_{22}^0 c^2 - (E_{12}^0 + 2E_{66}^0)(s^2 - c^2)] sc; \\ E_{xyxy}^0 &= (E_{11}^0 - 2E_{12}^0 + E_{22}^0 - 2E_{66}^0) s^2 c^2 + E_{66}^0 (s^4 + c^4). \end{aligned} \quad (2)$$

В рамках последующих этапов сначала на основе ряда допущений определяются упругие свойства всей детали $[E]$ и $[S]$, из известных средних напряжений высчитываются средние деформации, а затем на их основе напряжения в каждом слое в координатах детали и, далее, монослоя. Последний этап послойного метода заключается в применении критериев разрушения для каждого монослоя и итерационном пересчете для определения момента выхода из строя всей конструкции [4].

Нумерация этапов указывает на их очередность именно в алгоритме послойного метода. Отсюда следует, что описанные выше сложности возникают уже в самом начале расчета.

Восстановление технических упругих констант с помощью инвариантов

Экспериментальное определение полного набора технических упругих постоянных материала, как известно, сопряжено с методическими трудностями. Если нахождение модуля Юнга вдоль и поперек волокон не вызывает проблем (с некоторыми оговорками), то для точного определения модуля сдвига и коэффициента Пуассона необходимы специальные оснастка, оборудование и методики.

Частичное решение этой проблемы с помощью инвариантов представлено в работе [5]. Для перехода к инвариантам необходимо понизить степень синусов и косинусов в выражении (2). Из стандартных тригонометрических преобразований следует:

$$\begin{aligned} s^4 &= \frac{3 - 4\cos 2\alpha + \cos 4\alpha}{8}; \quad c^4 = \frac{3 + 4\cos 2\alpha + \cos 4\alpha}{8} \\ s^3 c &= \frac{2\sin 2\alpha - \sin 4\alpha}{8}; \quad sc^3 = \frac{2\sin 2\alpha + \sin 4\alpha}{8}; \quad s^2 c^2 = \frac{1 - \cos 4\alpha}{8}. \end{aligned} \quad (3)$$

Если подставить (3) в (2) и привести подобные слагаемые, можно получить выражения, которые удобно представить матричным виде.

$$\begin{Bmatrix} E_{xxxx}^0 \\ E_{yyyy}^0 \\ E_{xxyy}^0 \\ E_{xyxy}^0 \\ E_{xxyy}^0 \\ E_{xyxy}^0 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} V_1 & V_2 & V_3 & 0 & 0 \\ V_1 & -V_2 & V_3 & 0 & 0 \\ V_4 & 0 & -V_3 & 0 & 0 \\ V_5 & 0 & -V_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_2/2 & V_3 \\ 0 & 0 & 0 & V_2/2 & -V_3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 \\ \cos 2\alpha \\ \cos 4\alpha \\ \sin 2\alpha \\ \sin 4\alpha \end{Bmatrix}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{3E_{11}^0 + 3E_{22}^0 + 2E_{12}^0 + 4E_{66}^0}{8} \\ V_2 &= \frac{E_{11}^0 - E_{22}^0}{2} \\ V_3 &= \frac{E_{11}^0 + E_{22}^0 - 2E_{12}^0 - 4E_{66}^0}{8} \\ V_4 &= \frac{E_{11}^0 + E_{22}^0 + 6E_{12}^0 - 4E_{66}^0}{8} \\ V_5 &= \frac{E_{11}^0 + E_{22}^0 - 2E_{12}^0 + 4E_{66}^0}{8}. \end{aligned}$$

Из выражений V_i независимыми от угла при усреднении (инвариантами) являются только V_1 , V_4 и V_5 . Далее С. Цай рассматривает линейную комбинацию вида:

$$2(V_1 + V_5) = E_{11}^0 + E_{22}^0 + 2E_{66}^0 = \text{«trace»}[E^0]. \quad (5)$$

Здесь необходимо подробнее остановиться на терминологии. Название «trace» выбрано автором по аналогии со следом матрицы. Однако выражение (5) не является суммой диагональных элементов в чистом виде. Тем не менее для простоты изложения далее будет использовано именно это обозначение.

В табл. 1 представлены упругие характеристики различных видов углепластика, матричные константы, определенные с помощью соотношений (1), а также значение «trace» для каждого материала.

Таблица 1. Упругие характеристики различных видов углепластика.

Марка	E_1	E_2	G_{12}	ν_{12}	E_{11}^0	E_{22}^0	E_{12}^0	E_{66}^0	«trace»
IM7/977-3	191	9,9	7,8	0,35	192,2	10,0	3,5	7,8	217,8
T300/N5208	181	10,3	7,2	0,28	181,8	10,3	2,9	7,2	206,5
KМУ-3	180	9,0	5,2	0,31	180,9	9,0	2,8	5,2	200,2
IM7/MTM45	175	8,2	5,5	0,33	175,9	8,2	2,7	5,5	195,1
IM7/8552	171	9,1	5,3	0,32	171,9	9,1	2,9	5,3	191,6
T300/934	148	9,7	4,6	0,30	148,9	9,7	2,9	4,6	167,7
AS/H3501	138	8,9	5,1	0,30	138,8	9,0	2,7	5,1	162,0
T700/C-Ply 55	121	8,0	4,7	0,30	121,7	8,0	2,4	4,7	139,2

В табл. 2 приведены нормированные на величину «trace» значения E_1 , E_2 , G_{12} и ν_{12} , средние величины которых могут с достаточной точностью считаться константами всего класса материалов (в данном случае – углепластика).

Таблица 2. Нормированные на величину «trace» упругие константы.

Марка	$E_1/\text{«trace»}$	$E_2/\text{«trace»}$	$G_{12}/\text{«trace»}$	$\nu_{12}/\text{«trace»}$
IM7/977-3	0,877	0,046	0,036	0,0016
T300/N5208	0,877	0,050	0,035	0,0014
KМУ-3	0,899	0,045	0,026	0,0015
IM7/MTM45	0,897	0,042	0,028	0,0017
IM7/8552	0,892	0,047	0,028	0,0017
T300/934	0,883	0,058	0,027	0,0018
AS/H3501	0,852	0,055	0,032	0,0019
T700/C-Ply 55	0,869	0,057	0,034	0,0022
Ср. знач.	0,881	0,050	0,031	0,0017
Ср. откл.	0,012	0,005	0,004	0,0002

Отсюда следует, что «trace» можно определить и без пересчета матричных констант – лишь на основе технических, полученных в эксперименте.

$$\text{"trace"}[E^0] \approx \frac{E_1}{0,881} \approx \frac{E_2}{0,050} \approx \frac{G_{12}}{0,031} \approx \frac{\nu_{12}}{0,0017}. \quad (6)$$

Поскольку жесткость монослоя определяется в значительной степени модулем Юнга вдоль волокон, целесообразно находить «trace» именно в виде $E_1/0,88$. По аналогии с табл. 2 можно провести нормирование и матричных постоянных. Тогда выражение (6) переписывается в виде:

$$\text{"trace"}[E^0] \approx \frac{E_{11}^0}{0,885} \approx \frac{E_{22}^0}{0,050} \approx \frac{E_{66}^0}{0,031} \approx \frac{E_{12}^0}{0,015}. \quad (7)$$

Таким образом, проводя только один относительно несложный эксперимент на определение модуля Юнга вдоль волокон, можно восстановить значения матричных упругих постоянных, необходимых для дальнейших расчетов. В табл. 3 приведено сравнение значений «trace» из табл. 1 и «trace»*, посчитанных на основе E_1 по формуле (6), а также восстановленные матричные константы.

Таблица 3. Восстановленные с помощью «trace»* матричные константы.

Марка	«trace»	«trace»*	E_{11}^{0*}	E_{22}^{0*}	E_{12}^{0*}	E_{66}^{0*}
IM7/977-3	217,8	217,0	192,2	10,9	3,4	6,7
T300/N5208	206,5	205,7	182,1	10,3	3,2	6,3
KMY-3	200,2	204,5	181,1	10,3	3,2	6,3
IM7/MTM45	195,1	198,9	176,1	10,0	3,1	6,1
IM7/8552	191,6	194,3	172,1	9,7	3,0	6,0
T300/934	167,7	168,2	148,9	8,4	2,6	5,2
AS/H3501	162,0	156,8	138,9	7,9	2,4	4,8
T700/C-Ply 55	139,2	137,5	121,8	6,9	2,1	4,2

Те же вычисления можно провести для стеклопластика [6, 7]. В табл. 4–6 представлены исходные данные и результаты расчетов.

Таблица 4. Упругие характеристики различных видов стеклопластика.

Марка	E_1	E_2	G_{12}	ν_{12}	E_{11}^0	E_{22}^0	E_{12}^0	E_{66}^0	«trace»
ВПС-38Т	45,3	10,2	5,6	0,27	46,1	10,4	2,8	5,6	67,6
S-Glass/epoxy	41,5	8,0	3,1	0,25	42,1	8,1	2,0	3,1	56,4
D-Glass/epoxy	39,2	7,8	3,4	0,29	39,9	7,9	2,3	3,4	54,6
E-glass/epoxy	39,0	8,6	3,8	0,28	39,7	8,8	2,5	3,8	56,0

Таблица 5. Нормированные на величину «trace» упругие константы.

Марка	$E_1/\text{«trace»}$	$E_2/\text{«trace»}$	$G_{12}/\text{«trace»}$	$\nu_{12}/\text{«trace»}$
ВПС-38Т	0,670	0,151	0,083	0,0040
S-Glass/epoxy	0,737	0,142	0,055	0,0044
D-Glass/epoxy	0,718	0,142	0,062	0,0053
E-glass/epoxy	0,696	0,154	0,068	0,0050
Ср. знач.	0,705	0,147	0,067	0,0050
Ср. откл.	0,022	0,005	0,008	0,0005

Таблица 6. Восстановленные с помощью «trace»* матричные константы.

Марка	«trace»	«trace»*	E_{11}^{0*}	E_{22}^{0*}	E_{12}^{0*}	E_{66}^{0*}
ВПС-38Т	67,6	64,3	46,1	9,6	2,6	4,3
S-Glass/epoxy	56,4	58,9	42,2	8,8	2,4	3,9
D-Glass/epoxy	54,6	55,6	39,9	8,3	2,3	3,7
E-glass/epoxy	56,0	55,3	39,7	8,3	2,3	3,7

Использование инвариантов для пересчета матричных постоянных на основе одного модуля упругости вдоль волокон позволяет завершить первый и второй этапы послойного метода без особых сложностей.

Упрощенный метод тензорных преобразований

Несколько иной принцип применяется для решения второй проблемы послойного метода расчета композитов – громоздкости тензорных преобразований при повороте СК (2). Как было отмечено ранее, для сильно анизотропных однонаправленных материалов характерно: $E_{11}^0 \gg E_{22}^0, E_{12}^0, E_{66}^0$. Тогда для упрощения выражений поворота константы $E_{22}^0, E_{12}^0, E_{66}^0$ можно принять равными нулю. И соотношения (2) переписываются в виде:

$$\begin{aligned} E_{xxxx}^0 &\approx E_{xxxx}^{0*} = E_{11}^0 c^4; \\ E_{xxxy}^0 &\approx E_{xxxy}^{0*} = E_{11}^0 s^2 c^2; \\ E_{xxxxy}^0 &\approx E_{xxxxy}^{0*} = E_{11}^0 c^3 s; \\ E_{yyyy}^0 &\approx E_{yyyy}^{0*} = E_{11}^0 s^4; \\ E_{yyxy}^0 &\approx E_{yyxy}^{0*} = E_{11}^0 s^3 c; \\ E_{xyxy}^0 &\approx E_{xyxy}^{0*} = E_{11}^0 s^2 c^2. \end{aligned} \quad (8)$$

На основе данных табл. 1, 4 были проведены расчеты компонент матриц $[E_\alpha^0]$ и $[E_\alpha^{0*}]$ для угле- и стеклопластика. Результаты представлены в виде графиков (рис. 3 – углепластик; рис. 4 – стеклопластик) зависимостей $E_{ijkl}^0(\alpha)$ для всех шести компонент матрицы $[E_\alpha^0]$, модулей упругости. Сплошной линией на графиках обозначены компоненты, а пунктирной – $[E_\alpha^{0*}]$.

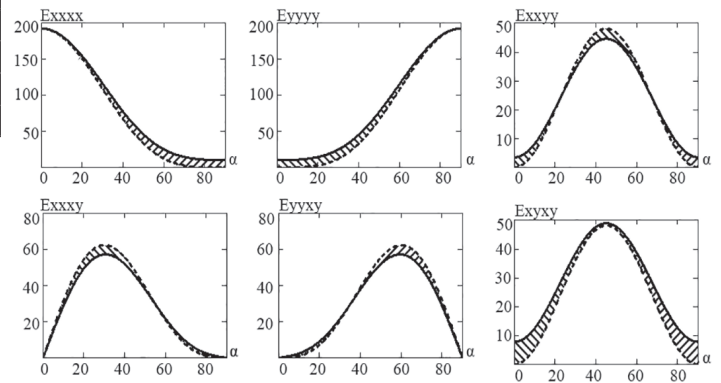


Рис. 3. Зависимости компонент матрицы модулей упругости углепластика от угла поворота.

Из рис. 3 и 4 видно, что расхождение значений упругих констант, рассчитанных по соотношениям (2) и (8) для углепластиков значительно ниже, чем для стеклопластиков. Объяснить это можно тем, что для углепластика $E_{11}^0/E_{22}^0 \approx 20$, а для стеклопластика – $E_{11}^0/E_{22}^0 \approx 5$, и влиянием остальных компонент матрицы модулей упругости монослоя пренебрегать некорректно.

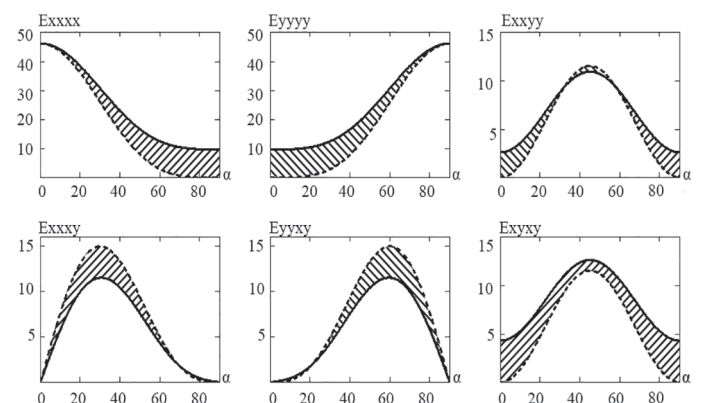


Рис. 4. Зависимости компонент матрицы модулей упругости стеклопластика от угла поворота.

Для определения границ применимости упрощенного подхода были построены зависимости относительного отклонения констант (9) от значения модуля упругости вдоль волокон E_1 . Для демонстрационного расчета на основе табл. 1 и 4 усредненные значения $E_2 = 9$, $G_{12} = 5$ и $\nu_{12} = 0,3$ считались постоянными, изменялся только модуль $E_1 = 39...192$, таким образом, $E_{11}^0/E_{22}^0 \approx 4...20$. Угол поворота $\alpha = 30^\circ$.

$$\Delta_{xxxx} = \frac{\|E_{xxxx}^0 - E_{xxxx}^{0*}\|}{|E_{xxxx}^0|},$$

$$\Delta_{yyyy} = \frac{\|E_{yyyy}^0 - E_{yyyy}^{0*}\|}{|E_{yyyy}^0|},$$

...

Поскольку вид полученных зависимостей для всех констант одинаков, удобнее рассмотреть усредненную кривую (рис. 5):

$$\Delta_{общ} = \frac{\sum \Delta_{ijkl}}{6}. \quad (10)$$

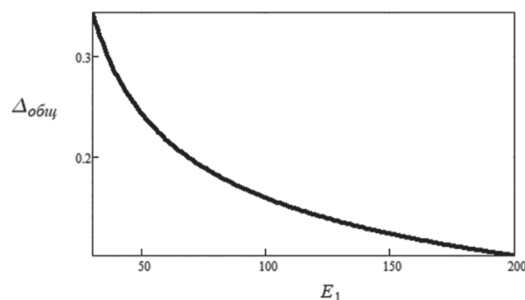


Рис. 5. Зависимость $\Delta_{общ}$ от значения E_1 .

Выводы

1. Применение послойного метода расчета композитных конструкций сопряжено с двумя основными сложностями: экспериментальное определение технических упругих постоянных монослоя и громоздкость тензорных преобразований при повороте системы координат.

2. С помощью перехода к инварианту «трассе», который определяется для углепластиков соотношением $E_1/0,88$, а для стеклопластиков $E_1/0,71$, можно, находя в эксперименте только модуль упругости вдоль волокон E_1 , с приемлемой точностью восстановить остальные технические и матричные упругие постоянные монослоя.

3. Поскольку продольный модуль упругости в однонаправленных композитах на порядок выше, чем поперечный, в стандартных тензорных преобразованиях можно пренебречь всеми матричными постоянными кроме E_{11}^0 , что значительно упрощает вычисления.

4. Упрощенные тензорные преобразования справедливы для углепластиков. Для стеклопластиков, у которых $E_{11}^0/E_{22}^0 \approx 5$, упрощенные зависимости сильно отличаются от точных выражений, что делает упрощенный подход нецелесообразным.

Литература

1. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. Учеб. пособие для вузов. М.: Наука, 1988. 712 с.
2. Алфутов Н.А., Зиновьев П.А., Попов Б.Г. Расчет многослойных пластин и оболочек из композиционных материалов. М: Машиностроение, 1984. 264 с.
3. Полилов А.Н. Экспериментальная механика композитов. Учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 375 с.
4. Полилов А.Н., Татусь Н.А. Биомеханика прочности волокнистых композитов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. 328 с.
5. Stephen W. Tsai, José Daniel D. Melo, Sangwook Sihm, Albertino Arceiro, Robert Rainsberger. Composite Laminates. Theory and practice of analysis, design and automated layup. Stanford University Composites Design Group, 2017. 373 с.
6. Shankaregowda K.C., Sridhar H.S., Ravi S.M. Computational Analysis of Fatigue Life of S-Glass/Epoxy Composite Drive Shaft // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2018. Vol. 7, No7, P. 28–34.
7. FRP reinforcement in RC structures: technical report prepared by a working party of Task Group 9.3 FRP (Fibre Reinforced Polymer) reinforcement for concrete structures // Bulletin FIB: Technical report. V40. 2007. 147 p.

Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава

Thermal stability of fire-retardant materials based on PVC compounds of various compositions

А.А. ГАЛИГУЗОВ^{1,2}, Н.В. ЯШИН¹, В.В. АВДЕЕВ¹

A.A. GALIGUZOV^{1,2}, N.V. YASHIN¹, V.V. AVDEEV¹

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² АО УНИХИМТЕК, МО, г. Подольск, Россия

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² UNICHIMTEK JSC, Moscow region, Podolsk, Russia

agaliguzov@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования влияния состава ПВХ-пластика на термостойкость огнезащитных материалов на его основе. Исследование проведено на примере суспензионных марок ПВХ различной молекулярной массы и с различным содержанием пластификатора. В результате было показано, что на термостойкость огнезащитных материалов, наполненных окисленным графитом, значительное влияние оказывает как содержание пластификатора, так и молекулярная масса ПВХ. Также существует зависимость изменения термостойкости огнезащитных материалов от вязкости полимерной матрицы.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор, окисленный графит, интумесцентный материал, огнезащитный материал, компаундирование, экструзия, термостойкость

The paper presents the results of a study of the effect of the composition of PVC compound on the heat resistance of fire-retardant materials based on it. The study was carried out on the example of PVC suspension grades of different molecular weight and with different content of the plasticizer. As a result, it was shown that the heat resistance of fire-retardant materials filled with oxidized graphite is significantly affected by both the content of the plasticizer and the molecular weight of PVC. There is also a dependence of the change in the heat resistance of fire-retardant materials on the viscosity of the polymer matrix.

Keywords: polyvinylchloride, plasticizer, oxidized graphite, intumescent material, fire-retardant material, compounding, extrusion, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25

Введение

В настоящее время поливинилхлорид (ПВХ), наряду с полиэтиленом и полипропиленом, является одним из трех наиболее широко применяемых полимерных материалов. Он используется в строительстве, медицине, химической и пищевой промышленности, машиностроении [1]. В последние несколько лет пластифицированный ПВХ, наполненный интумесцентными добавками, находит применение как компонент пассивной огнезащиты [2–5]. Частным примером таких интумесцентных материалов является окисленный графит, который в условиях термического удара в свободном состоянии увеличивается в объеме в 300–400 раз [6, 7]. Это позволяет использовать полимерные композиции на основе окисленного графита в качестве огнезащитных материалов. Последние в условиях эксплуатации при пожаре подвергаются термическому расширению, заполняя технологические зазоры и проемы, образуя негорючий пенококс, который является тепловым барьером и препятствует распространению пламени [7]. Согласно ряду исследований [3, 8–12], окисленный графит в составе различных полимерных материалов является антипиреном, обладающим высокой эффективностью, что обусловлено высоким содержанием воды в его составе, объемным расширением и образованием углеродной пены с низкой теплопроводностью. В случае материалов на основе пластифицированного ПВХ дополнительным фактором эффективности является хорошее совпадение температуры начала разложения ПВХ и температуры начала вспенивания окисленного графита [3]. Необходимо отметить, что зависимость свойств огнезащитных материалов на основе ПВХ-композиций от состава пластика изучена мало.

Целью данной работы было исследование термостойкости огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластика различного состава, в которых интумесцентным компонентом является бисульфатный окисленный графит.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны огнезащитные материалы (ОЗМ) на основе пластифицированного суспензионного ПВХ различного состава. Процесс получения ОЗМ включал следующие стадии: 1) подготовка ПВХ-пластика, 2) получение премикса ОЗМ, 3) компаундирование и экструдирование премикса.

Для подготовки ПВХ-пластика был использован суспензионный ПВХ марок 257RF, 263RB, 271PC (табл. 1).

Таблица 1. Свойства суспензионного ПВХ различных марок.

Показатель	Марка ПВХ		
	257RF	263RB	271PC
Константа Фикентчера	57,0 ± 1,0	63,0 ± 1,0	71,0 ± 1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,53–0,60	0,54–0,59	0,46–0,57
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Массовая доля винилхлорида, мг/кг	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0

Пластикат получали в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech) при конечной температуре смешения 105–110°C на основе ПВХ, фталатного пластификатора (диоктилфталата (ДОФ) высшего сорта по ГОСТ 8728-88)) и комплексного стабилизатора

на основе свинца. Содержание пластификатора варьировали в ряду 30, 70, и 110 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ для марки ПВХ 271РС. Для марок 257RF и 263RB было выбрано содержание ДОФ в количестве 70 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Таким образом, были получены следующие ПВХ-пластики.

Таблица 2. Перечень полученных ПВХ-пластиков.

Марка ПВХ	Обозначение пластика		
	Содержание ДОФ (м.ч.) на 100 м.ч. ПВХ		
	30	70	110
257RF	–	257-70	–
263RB	–	263-70	–
271PC	271-30	271-70	271-110

Премикс ОЗМ был получен в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS методом сухого смешения из следующих компонентов:

- ПВХ-пластик заданного состава;
- бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 с содержанием связанного акрилонитрила (31–35)%, ТУ 38.30328-2008;
- ультрадисперсный гидроксид алюминия (TS303) (D50 – 3–6 мкм, потеря массы при прокаливании – 33,0–34,5%), ТУ 2322-001-23374430-2015;
- каолин марки КР-1 по ГОСТ 19608-84;
- стеариновая кислота (SA1860, производство Китай);
- бисульфатный окисленный графит (EG-250, производство Китай) ($D = 2,20 \text{ г/см}^3$, степень расширения – $300 \text{ см}^3/\text{г}$, выход пенографита – 65%, результаты ситового анализа приведена в таблице 3).

С целью исследования термостойкости полимерной матрицы (ПМ) в составе ОЗМ также дополнительно были подготовлены премиксы состава "пластикат ПВХ, каучук ПБНК-3365, стеариновая кислота" в том же соотношении, в котором они были смешаны в составе ОЗМ.

Далее премиксы полимерных смесей и ОЗМ были компаундированы и экструдированы на двухшнековом экструдере LTE20-44 (LabTech) ($D 20 \text{ мм}$, $L/D 44$) при температуре $150\text{--}165^\circ\text{C}$ с использованием Т-образной плоскостелевой фильеры до получения полотна шириной 48–52 мм и толщиной 1,5–1,6 мм.

Термические свойства и термостойкость огнезащитных материалов были определены с помощью термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха ($60 \text{ см}^3/\text{мин}$). Термогравиметрический анализ был проведен с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (Netzsch) в температурном интервале $40\text{--}900^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры 20 К/мин . В результате были получены кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). В качестве критерия термостойкости были использованы температура начала разложения T_i и температура максимальной скорости разложения T_{max} [13–15]. Для полимерных смесей был определен показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-2021 с использованием аналитического пластометра XNR-400 при температуре 190°C и нагрузке 3,8 кг.

Результаты и их обсуждение

Поливинилхлорид – это термопластичный полимер с высоким содержанием хлора (56,7–74,0 масс.%) [16]. В процессе нагревания уже при температуре более 200°C протекает реакция дегидрохлорирования. Добавление пластификаторов фталатного ряда приводит к улучшению ряда эксплуатационных свойств полимерных материалов на основе пластифицированного ПВХ, однако снижает термостойкость. Согласно [17], введение пластификатора приводит к снижению температуры начала разложения. Это относится к тем случаям, когда пластикат не содержит стабилизатора. Этот эффект обусловлен промотирующим влиянием окисляюще-

го пластификатора на распад полимера. Введение стабилизатора приводит к снижению скорости дегидрохлорирования, в результате чего термостойкость повышается [18]. На рис. 1 и 2 представлены ТГ и ДТГ кривые потери массы и скорости потери массы исходного ПВХ марки 271РС и его пластикутов, полученных введением в состав различных количеств пластификатора (от 30 до 110 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ) и стабилизатора.

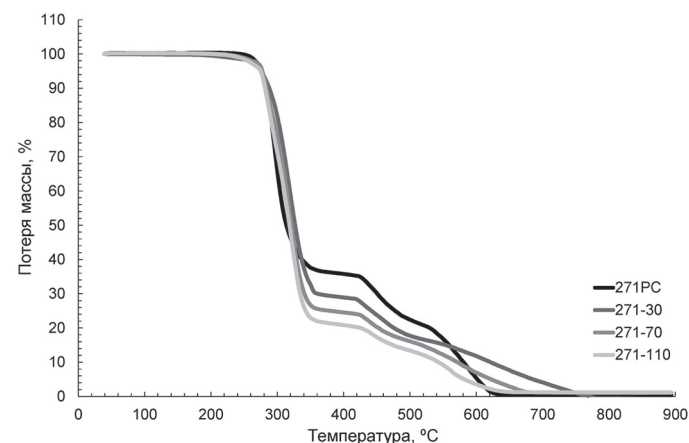


Рис. 1. ТГ-кривые для жесткого и пластифицированного ПВХ при термоокислительном разложении.

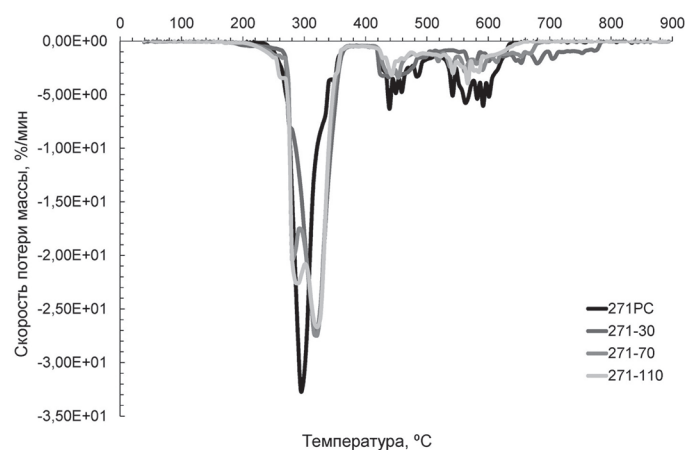


Рис. 2. ДТГ-кривые для жесткого и пластифицированного ПВХ при термоокислительном разложении.

Для пластика 271-30 наблюдается наибольшая температура начала разложения относительно жесткого ПВХ и пластикутов 271-70 и 271-110, что обусловлено наличием в его составе комплексного свинцового стабилизатора. Введение большего количества пластификатора (пластики 271-70 и 271-110) увеличивает скорость термоокислительного дегидрохлорирования [19] и приводит к снижению термостойкости. Значения температуры максимальной скорости разложения для рассматриваемых пластикутов одинаковы и на $3\text{--}4^\circ\text{C}$ ниже, чем у жесткого ПВХ.

Таблица 4. Термостойкость жесткого и пластифицированного ПВХ марки 271РС.

Показатель	271PC	Пластикат ПВХ марки 271РС		
		271-30	271-70	271-110
$T_i, ^\circ\text{C}$	277	288	273	272
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	295	291	292	290

T_i – температура начала разложения

T_{max} – температура максимальной скорости разложения

Целесообразность введения бутадиен-нитрильного каучука в огнезащитные составы обусловлена, с одной стороны, высокой

Таблица 3. Результаты ситового анализа окисленного графита марки EG-250.

Фракционный состав, масс.%								
1,0 мм	1,0 + 0,63 мм	0,63 + 0,4 мм	0,4 + 0,315 мм	0,315 + 0,2 мм	0,2 + 0,16 мм	0,16 + 0,1 мм	0,1 + 0,05 мм	-0,05 мм
0,00	0,00	0,22	9,42	45,89	25,08	0,56	17,23	1,61

коксообразующей способностью данного компонента и, с другой стороны, улучшением технологичности при экструзионной переработке комплексных смесей. Известно, что ПВХ хорошо совместим с бутадиен-нитрильным каучуком, их совмещение позволяет получать продукты с улучшенными деформационными характеристиками [20, 21].

Таблица 5. Термостойкость каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.

Показатель	ПБНК-3365	Полимерный материал на основе ПВХ-пластика и каучука марки ПБНК-3365		
		ПМ (271-30)	ПМ (271-70)	ПМ (271-110)
T_i , °C	280	276	273	272
T_{max} , °C	289	296	296	294

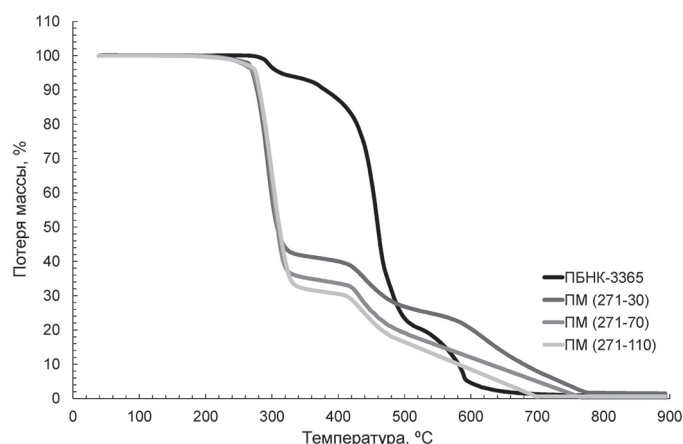


Рис. 3. ТГ-кривые для каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.

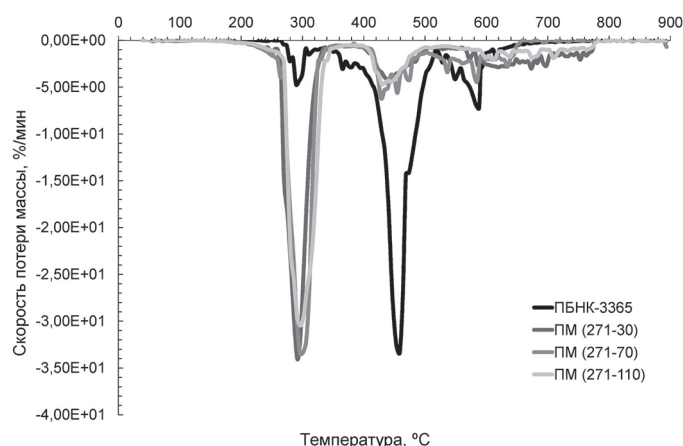


Рис. 4. ДТГ-кривые для каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.

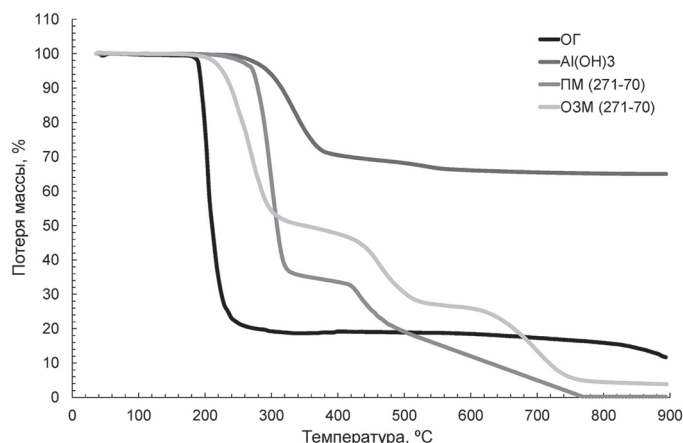


Рис. 5. ТГ-кривые для окисленного графита (ОГ), гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$), полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.

Добавление бутадиен-нитрильного каучука в ПВХ-пластикат не оказывает существенного влияния на термостойкость полимерной смеси для пластикатов 271-70 и 271-110. Только в случае более жесткого пластиката (ПМ (271-30)) термостойкость снижается на 12°C. Введение каучука незначительно повышает температуру T_{max} на первой стадии (см. таблицы 4 и 5), что, вероятно, связано со снижением доли пластификатора в полимерных материалах.

Огнезащитные материалы имеют более сложный состав. Их термостойкость определяется как исходным составом полимерной матрицы и ее свойствами, так и наличием других компонентов в комплексной смеси. На рис. 5 и в таблице 6 представлены результаты термического анализа компонентов в составе ОЗМ: окисленного графита, гидроксида алюминия, полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.

Таблица 6. Термостойкость окисленного графита, гидроксида алюминия, полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.

Показатель	ОГ	$Al(OH)_3$	ПМ (271-70)	ОЗМ (271-70)
T_i , °C	189	290	273	230
T_{max} , °C	206	332	296	301

Согласно полученным данным, огнезащитный состав имеет меньшую термостойкость относительно полимерного материала, полученного на основе аналогичного ПВХ пластиката. Так, для состава 271-70 при переходе от полимерной смеси к огнезащитному материалу температура начала разложения снижается на 43°C (с 273 до 230°C), что связано с наличием окисленного графита, для которого разложение начинается уже при температуре 189°C. Аналогичная тенденция наблюдается для ОЗМ на основе пластикатов ПМ (271-30) и ПМ (271-110), где значение T_i снижается на 29 и 52°C, соответственно.

Таким образом, введение в состав ОЗМ на основе ПВХ окисленного графита, с одной стороны, обеспечивает их способность к термическому расширению и возможность выступать в качестве материалов, герметизирующих щелевые пространства в условиях пожара, а с другой стороны, способствует увеличению скорости потери массы материалом в процессе подобной активной эксплуатации. Далее представляло интерес рассмотрение влияния других факторов на термостойкость ОЗМ на основе окисленного графита.

В ряду ОЗМ 271-30, 271-70 и 271-110 с разным содержанием пластификатора определяющую роль при термоокислительном разложении играет вязкость полимерного материала. В ряде работ отмечено [22, 23], что кинетика процесса вспенивания высоковязких полимерных композиций значительно зависит от вязкости расплава полимера. При нагреве более жесткая полимерная матрица подавляет процесс вспенивания окисленного графита. Так, с увеличением содержания пластификатора в ряду 30-70-110 в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия между цепями макромолекул ПВХ вязкость полимерной матрицы снижается, что приводит к существенному снижению значений T_i и T_{max} при разложении ОЗМ (таблица 7).

Таблица 7. Свойства полимерных и огнезащитных материалов на основе ПВХ пластика различного состава.

Показатель	ОЗМ		
	ОЗМ (271-30)	ОЗМ (271-70)	ОЗМ (271-110)
T_i , °C	247	230	220
T_{max} , °C	275	255	244
Показатель	ПМ		
	ПМ (271-30)	ПМ (271-70)	ПМ (271-110)
ПТР, при 190°C, г/10 мин	0,5	4,3	39,4

ПВХ — это высокомолекулярный полимер, который в зависимости от степени полимеризации имеет среднюю молекулярную массу от 40000 до 180000 [18]. На практике молекулярную массу ПВХ характеризуют константой Фикентчера (K_F), которая возрастает

при увеличении молекулярной массы. Изменение молекулярной массы ПВХ оказывает влияние на термостойкость жестких составов, пластикаторов, полимерных и огнезащитных композиций на их основе. Как видно из таблицы 8, значение температуры T_i и T_{max} возрастают при увеличении значения К: на 8°C для T_i и 11°C для T_{max} для ОЗМ. Аналогично ОЗМ, рассмотренным ранее, при переходе от полимерного материала к ОЗМ происходит заметное снижение термостойкости – в среднем, на 45–49°C для T_i и на 41–47°C для T_{max} , что также связано с наличием окисленного графита в составе ОЗМ. Согласно [24], с увеличением молекулярной массы суспензионного ПВХ вязкость пластифицированных композиций на его основе возрастает, что приводит к снижению значения ПТР. В случае полимерных материалов ПМ (257-70), ПМ (263-70), ПМ (271-70) наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением значения K_F значение ПТР снижается в 7,8 раз.

Таблица 8. Изменение значений T_i и T_{max} в зависимости от состава материала.

Материал	Марка ПВХ					
	257RF		263RB		271PC	
	T_i	T_{max}	T_i	T_{max}	T_i	T_{max}
Жесткий ПВХ	271	290	277	290	277	295
Пластикат ПВХ	269	286	269	279	273	292
ПМ	272	291	275	296	275	296
ОЗМ	223	244	226	249	230	255
Показатель	ПМ					
	ПМ (257-70)		ПМ (263-70)		ПМ (271-70)	
ПТР, при 190°C, г/10 мин	33,6		17,7		4,3	

С увеличением вязкости полимерной матрицы происходит возрастание термостойкости ОЗМ (таблица 7). На рис. 6 представлены зависимости значений T_i и T_{max} ОЗМ от вязкости полимерной матрицы. В диапазоне ПТР от 5 до 40 г/10 мин наблюдается зависимость значений T_i и T_{max} от ПТР близкая к линейной.

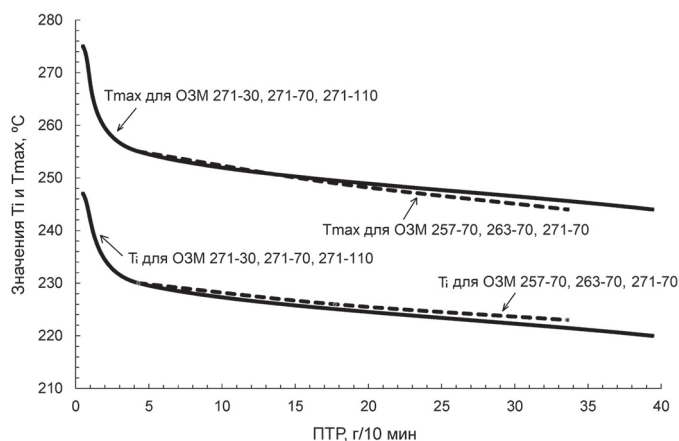


Рис. 6. Зависимость значений T_i и T_{max} ОЗМ от ПТР полимерной матрицы в их составе.

Таким образом, было установлено, что:

- с увеличением содержания пластификатора в пластифицированных композициях на основе суспензионного ПВХ происходит снижение термостойкости, которое выражается в увеличении доли материала, подвергнувшегося термоокислительной деструкции в температурном диапазоне 220–800°C;
- с увеличением молекулярной массы суспензионного ПВХ происходит увеличение термостойкости композиций на его основе;
- добавление в пластифицированные композиции на основе ПВХ интумесцентного компонента (окисленного графита) значительно снижает их термостойкость, что связано с термической деструкцией окисленного графита, сопровождающейся существенной потерей массы;
- термостойкость ОЗМ на основе суспензионного ПВХ и окисленного графита определяется вязкостью полимерной матрицы и имеет

линейную зависимость от показателя текучести расплава в диапазоне от 5 до 40 г/10 мин.

Литература

- Price D., Horrocks A.R. Fire Retardancy of Polymeric Materials. In Fire Retardancy of Polymeric Materials. Ed. by Wilkie C.A., Morgan A.B. – Taylor and Francis. – Boca Raton, 2010. – P. 35–36.
- Qu H., Wu W., Xie J., Xu J. A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – №22. – P. 1174–1181.
- Focke W.W., Muiambo H., Mhike W. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – №100. – P. 63–69.
- Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластикаторов // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т.11. – №1. – С. 22–27.
- Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. – 2020. – Т.29. – №5. – С. 71–78.
- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс. – 1997. – С. 365.
- Zybina O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. – Springer. – 2020. – 221 p.
- Zheng Z., Liu Y., Zhang L., Wang H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene // Journal of Materials Science. – 2016. – №51. – P. 5857–5871.
- Cheng Z., Liao D., Hu X., Li W., Xie C., Zhang H., Yang W. Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene-based non-phosphorus polymer on polypropylene // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – №178. – P. 109201.
- Liang S., Liu J., Guo Y., Luo J., Liu H., Peng S. Role of expandable graphite on flame retardancy, smoke suppression, and acid resistance of polypropylene/magnesium hydroxide composites // Polymer Engineering and Science. – 2022. – №62. – P. 3168–3179.
- Tomiak F., Rathberger K., Schöffel A., Drummer D. Expandable Graphite for Flame Retardant PA6 Applications // Polymers. – 2021. – №13. – P. 2733.
- Pang X., Zhang W., Meng Y., Ma M., Xu J. Effect of expansion temperature on the properties of expanded graphite and modified linear low density polyethylene // International Polymer Processing. – 2022. – № 37. – P. 271–286.
- Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – №10. – С. 25–33.
- Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – №8. – С. 15–24.
- Griffin G., Bicknell A.D., Brown T.J. Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings // Journal of Fire Sciences. – 2005. – №23(4). – P. 303–328.
- Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2003. – V.9(3). – P. 108–115.
- Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 10. – С. 25–33.

18. Wypych G. PVC. Degradation and Stabilization. – ChemTec Publishing. – Toronto. – 2020. – P. 8, 258, 345–355.
 19. Ахметханов Р.М., Захаров В.П., Мазина Л.А., Нафикова Р.Ф., Степанова Л.Б. Термическая и термоокислительная устойчивость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилтерефталатом // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. – №4. – С. 991–995.
 20. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In Developments in Plastics Technology – 4. Ed. by Whelan A., Goff, J.P. – Springer. – Dordrecht. – 1989. – P. 99–137.
 21. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 55–59.
 22. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9. – №3. – С. 79–85.
 23. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №6. – С. 99–102.
 24. Гуткович С.А. Влияние молекулярной массы суспензионного поливинилхлорида (ПВХ) на показатель текучести распада пластифицированной композиции // Пластические массы. – 2006. – №9. – С. 6–7.
-
-

Демпфирующие материалы на основе пластифицированных полибутилметакрилата, полиметилметакрилата и поливинилацетата

Damping materials based on plasticized polybutyl methacrylate, polymethyl methacrylate and polyvinyl acetate

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²

A.I. SYATKOVSKIY¹, I.D. SIMONOV-EMELYANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва

¹ Plastpolymer JSC, St Petersburg, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow

nauka@plastpolymer.com

Целью представленной работы является исследование методом ДМА влияния состава наполненных и ненаполненных пластифицированных композиций на основе поливинилацетата (ПВА), полибутилметакрилата (ПБМА) и полиметилметакрилата (ПММА) на их демпфирующие характеристики. Установлено, что при введении пластификатора в полимер величина коэффициента механических потерь сначала возрастает, достигает своего максимального значения, и при дальнейшем увеличении содержания пластификатора начинает снижаться. Максимальный эффект наблюдается при объемных соотношениях пластификатор/полимер 0,2–0,4. Сходным образом ведут себя две другие диссипативные характеристики исследованных полимерных композиций: температурный интервал эффективного демпфирования и интегральный коэффициент механических потерь. Установлено, что добавки хлорсодержащих парафинов в композиции на основе ПВА и ПБМА позволяют существенно улучшить их характеристики вибропоглощения. При введении в композиции наполнителя (слюда) увеличивается модуль упругости материалов во всем температурном диапазоне (особенно существенно для композиций с большим содержанием пластификатора), незначительно снижается коэффициент механических потерь и практически не изменяется температура, при которой наблюдается максимальное демпфирование. Возникновения дополнительных механизмов релаксации не наблюдается.

Ключевые слова: поливинилацетат, полибутилметакрилат, полиметилметакрилат, пластифицированные композиции, вибропоглощающие свойства, демпфирующие материалы

The purpose of the presented work is to investigate by DMA method the influence of the composition of filled and unfilled plasticized compositions based on polyvinyl acetate (PVA), polybutyl methacrylate (PBMA) and polymethyl methacrylate (PMMA) on their damping characteristics. It was found that when plasticizer is introduced into the polymer, the value of the mechanical loss coefficient first increases, reaches its maximum, and begins to decrease with further increase in the plasticizer content. The maximum effect is observed at a plasticizer/polymer volume ratio of 0.2–0.4. Two other dissipative characteristics, the temperature interval of effective damping and the integral coefficient of mechanical losses, are changing similarly. It is established that the additives of chlorinated paraffins in compositions based on PVA and PBMA can significantly improve their vibration absorbing characteristics. Introduction of mica filler into the composition of plasticized compositions based on PVA and PBMA does not lead to the appearance of additional relaxation mechanisms. With increasing of the content of mica, the elastic modulus of compositions increases in the entire temperature range (especially significantly for compositions with a high content of plasticizer), the coefficient of mechanical losses slightly decreases, and the temperature practically does not change at which the maximum damping is observed.

Keywords: polyvinyl acetat, polybutyl methacrylate, polymethyl methacrylate, plasticized compositions, damping properties, damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-26-30

Одной из наиболее эффективных технологий вибродемпфирования является использование армированных и слоистых композиционных материалов, в которых вязкоупругие полимерные слои распределены между жесткими упругими слоями металлов или пластмасс. В такого рода конструкциях внешние слои воспринимают силовые воздействия, а внутренний вязкоупругий слой обеспечивает рассеивание колебательной энергии. Для характеристики демпфирующих свойств полимерных материалов обычно используется коэффициент механических потерь η и модуль механических потерь E'' . Между этими величинами существует простая взаимосвязь $E'' = \eta E'$, где E' — динамический модуль упругости полимера. Многочисленные исследования сэндвичевых структур, содержащих внутренние слои из вязкоупругих полимерных материалов и вибродемпфирующих покрытий с металлическим армирующим слоем, показали, что коэффициент механических потерь в подобных конструкциях прямо пропорционален коэффициенту механических потерь внутреннего полимер-

ного слоя [1, 2]. Разрабатываемые нами материалы предназначены исключительно для использования в качестве внутренних вибропоглощающих слоев сэндвичевых конструкций, для которых определяющими демпфирование характеристиками являются η и E' . Поэтому в работе исследуются и обсуждаются температурные зависимости только этих параметров. С увеличением температуры (или со снижением частоты) динамический модуль упругости полимера E' монотонно уменьшается, тогда как его коэффициент механических потерь η достигает максимального значения $\eta_{\max}$ при определенной температуре $T_{\eta\max}$ и уменьшается до очень малых величин при отклонениях в обе стороны от оптимального значения [1, 2]. Как следствие, в слоистых структурах, содержащих полимеры в качестве внутренних слоев, эффективное демпфирование достигается в определенном для каждого полимера интервале частот и температур. Далее в тексте мы будем использовать сокращенные термины: η — коэффициент потерь, $T_{\eta\max}$ — температура максимального демпфирования, E' — модуль упругости.

При сравнениях демпфирующих свойств различных полимерных материалов иногда сопоставляются не их абсолютно максимальные значения параметра $\eta_{\max}$, а значения площадей под соответствующими температурными зависимостями $\eta = \eta(T)$ в ДМА спектрах, обозначаемые ТА. Такой подход впервые был предложен в работе [3] и позднее успешно использован для сравнительного анализа диссипативных свойств целого ряда гомополимеров и статистических сополимеров [4, 5].

Кроме того, для количественной оценки способности полимерного материала осуществлять эффективное демпфирование в некотором интервале температур принято использовать величину $\Delta T_{0,3}$ – температурный интервал, внутри которого величина коэффициента механических потерь η превышает значение 0,3 [2, 6].

Гомополимеры обычно имеют высокий коэффициент потерь, но относительно узкий спектр времен релаксации, и поэтому интенсивно поглощают колебательную энергию в сравнительно узком диапазоне температур и частот. Этот эффект, обусловленный физико-химическими свойствами высокомолекулярных гомополимеров, является принципиальным недостатком рассматриваемого способа демпфирования, и поиск путей его преодоления зачастую является одной из основных проблем [1–3].

Одним из путей решения этой проблемы является создание «типорядов» сходных по строению вязкоупругих материалов, подбираемых под требуемые условия, и в то же время перекрывающих широкий диапазон температур эксплуатации. Конкретные материалы из этого «типоряда» эффективны в сравнительно узком температурно-частотном интервале, но дают возможность расширить диапазон эффективного демпфирования за счет использования различных комбинаций из этих материалов и варьирования способов их размещения во внутреннем демпфирующем слое сэндвичевой конструкции [2, 7–9]. С практической точки зрения создание таких «типорядов» сводится к разработке ряда сходных по строению и составу полимерных материалов, отличающихся между собой температурой максимального демпфирования $T_{\eta_{\max}}$ и обладающих высокими коэффициентами потерь. При этом температурный интервал эффективного вибропоглощения, перекрываемый одним материалом, должен составлять порядка 40–50°C, а на границах этого температурного интервала должны обеспечиваться минимальные значения коэффициентов потерь [9].

Введение в состав композиций низкомолекулярных пластификаторов является классическим способом снижения температуры стеклования полимеров и, соответственно, температуры максимального демпфирования. Влияние пластификаторов на динамические механические свойства полимеров наиболее подробно исследовалось на примере поливинилхлорида (ПВХ) [10]. Было показано, что с увеличением содержания пластификаторов в композициях ПВХ до объемного содержания $\approx 40\%$ происходит расширение индивидуальных пиков на температурных зависимостях коэффициентов механических потерь и снижение их максимальных значений, причем эффект расширения более ярко выражен для «плотных» растворителей (пластификаторов). При дальнейшем увеличении содержания пластификаторов в композициях с ПВХ происходит сужение соответствующих пиков и увеличение их максимальных значений [10]. Описано также влияние хлорсодержащих парафинов (ХП) на динамические механические свойства хлорированного полиэтилена. Показано, что при введении ХП в полимер во всех случаях величина $\eta_{\max}$ возрастает, тогда как направление изменения $T_{\eta_{\max}}$ в композиции зависит от вида ХП [11]. В работе [6] установлено, что введение 15% поливинилхлорида в состав смесевой композиции этилен-винилацетатный каучук + полилактоновая кислота приводит к увеличению значения $\eta_{\max}$ на 0,06, а также смещает $T_{\eta_{\max}}$ на 9° в область высоких температур. Авторы работы [12], исследовавшие влияние пластификатора на диссипативные свойства этилен-винилацетатного каучука, обращают внимание на увеличение $\eta_{\max}$ на 0,04 в композициях с хлорсодержащим пластификатором ХП-52. Значительно более сильный эффект увеличения параметров $\eta_{\max}$ и ТА наблюдается при введении в акрилатные полимеры ряда пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ), способных образовывать водородные связи с карбонильными группами полиакрилатов. Воз-

растание диссипативных свойств композиции зависит как от структуры полимера, так и от вида и содержания ПЗФ [5, 11, 13]. Однако такие композиции достаточно быстро разрушаются из-за самоагрегации и кристаллизации небольших молекул ПЗФ в полимерной матрице, что делает их малоприменимыми для создания на их основе демпфирующих материалов [5, 13].

Другим классическим методом направленной модификации свойств полимерных материалов является их смешение с различного вида наполнителями. В работах Ю.С. Липатова было показано, что данное явление обусловлено тем, что при введении в полимер наполнителей вокруг частиц последнего происходит снижение подвижности макромолекул и образование граничного или межфазного слоя. Это может приводить к появлению дополнительных релаксационных переходов, определяющих диссипативные процессы в полимере; расширению температурного интервала эффективного демпфирования, к возрастанию модуля упругости E' и модуля потерь E'' . Было установлено, что наиболее перспективными наполнителями для получения вибропоглощающих полимеров являются неактивные наполнители чешуйчатой или пластинчатой морфологии, такие как слюда или графит [10, 14]. Проблема расширения температурного интервала эффективного демпфирования является ключевой при разработке демпфирующих материалов на основе гомополимеров, поэтому в работе приведены экспериментальные данные по влиянию количества наполнителя (слюда) на диссипативные характеристики пластифицированных композиций на основе ПБМА и ПВА.

Некоторые результаты исследования диссипативных свойств полимерных пленочных материалов на основе ПВА и ПБМА опубликованы в наших более ранних работах [15, 16]. В них основное внимание уделялось описанию свойств композитных материалов вида металл-полимер-металл, включающих в качестве внутреннего слоя ненаполненные термопластичные пленки из ПВА и ПБМА. Целью представленной работы является количественный анализ влияния состава наполненных и ненаполненных пластифицированных композиций на основе ПВА, ПБМА и ПММА на их диссипативные характеристики: $T_{\eta_{\max}}$, $\eta_{\max}$, ТА и $\Delta T_{0,3}$, а также поиск путей их улучшения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимеров использовали ПБМА (ТУ 6-01-958—89), ПВА марки М100 (ТУ 2215-001-98514529—2007) и ПММА MASCON PM-002 со следующими молекулярно-массовыми характеристиками:

ПБМА: $M_W = 222800$, $M_n = 95500$, $M_W/M_n = 2,33$.

ПВА: $M_W = 601000$, $M_n = 99700$, $M_W/M_n = 6,03$.

ПММА: $M_W = 94150$, $M_n = 49000$, $M_W/M_n = 1,92$.

Молекулярные массы определяли методом ГЖХ на хроматографе Waters 2414 при температуре 35°C.

Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА, ПММА или ПВА с пластификаторами и другими добавками в смесителе или на вальцах с последующим экструдированием расплавов через лабораторную шнековую машину в пленки. Отдельные образцы получали прессованием на лабораторном прессе. Содержание пластификаторов варьировали в интервале объемных соотношений пластификатор / полимер от 0 до 1; использовали полностью совместимые с соответствующими полимерами пластификаторы: трихлорэтилфосфат – ТХЭФ (ГОСТ 31385–2016); трибутилфосфат – ТБФ (ТУ 2435-305-05763458–01); дибутилфталат – ДБФ, диоктилфталат – ДОФ (ГОСТ 8728–88); хлорпарафины ХП-52 (массовая доля хлора $\approx 52\%$; ТУ2493-277-00203312—2007) и ХП-66Т (массовая доля хлора $\geq 70\%$; СТО 00203275-212 – 2008). Пластификаторы использовались без дополнительной очистки. В качестве наполнителя использовали слюду СМФ-160 (ГОСТ 855 – 74).

Измерения механических показателей образцов осуществляли на приборе ДМА 8000 фирмы PerkinElmer в режимах «динамическое растяжение» с постоянной частотой 1 Гц, в интервале температур от минус 50°C до +150°C, в режиме нагревания со скоростью 1°C в минуту. Размеры образцов 60×20×10 мм. Экспериментальные данные по динамическим механическим свойствам полимеров получают в виде зависимостей параметров E' , E''

и η от температуры при фиксированной частоте. По этим экспериментальным зависимостям определяли величины $\eta_{\max}$, $T_{\eta_{\max}}$, E' и вычисляли значения параметров TA и $\Delta T_{0,3}$. Поскольку чрезмерное размягчение отдельных образцов приводило к тому, что они при повышенной температуре не соответствовали спецификациям прибора ДМА 8000 PerkinElmer, на высокотемпературном конце перехода была использована экстраполяция кривых до базовой линии. Значения параметров $\eta_{\max}$, TA и $\Delta T_{0,3}$ были скорректированы на инструментальные фоновые эффекты, которые для каждого образца определялись как минимальное постоянное значение коэффициента механических потерь η_0 , достигаемое на низкотемпературной ветви зависимостей $\eta = \eta(T)$ [3, 4].

Влияние пластификаторов на диссипативные свойства пластифицированных композиций на основе ПВА, ПБМА и ПММА.

Возможность создания «типорядов» вибропоглощающих пленочных материалов из пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА была показана в работах [15, 16]. Следует отметить, что речь идет о вибродемпфирующих материалах, которые используются в качестве внутренних слоев конструкций или армированных покрытий, и их взаимодействие с внешней средой возможно исключительно по кромке слоистого материала. Учитывая, что в большинстве практических случаев в конструкциях дополнительно используется специальная герметизация кромок, изменения свойств композиций во времени из-за миграции пластификаторов или их летучести не происходит.

В таблице 1 (Т1) и 2 (Т2) приведены данные по влиянию вида и количества введенного пластификатора на диссипативные свойства композиций на основе ПВА (Т1), ПММА (Т2) и ПБМА (Т2).

Таблица 1. Диссипативные свойства пластифицированных композиций из ПВА.

ПВА								
№	Основной пластификатор	Основной пластификатор*	Дополнительный пластификатор*	$T_{\eta_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\max}$	$TA, ^\circ\text{K}$	$\Delta T_{0,3}, ^\circ\text{K}$	$E' **, \text{МПа}$
1	—	—	—	43,1	2,5	39,2	31	25,0
2	ТХЭФ	0,16	—	30,5	2,7	44,4	37	18,0
3	ТХЭФ	0,25	—	23,0	2,9	45,5	39	11,0
4	ТХЭФ	0,32	—	15,2	2,7	45,7	38	8,0
5	ТХЭФ	0,37	—	12,4	2,7	44,0	32	16,0
6	ТХЭФ	0,44	—	9,5	2,8	40,7	30	9,0
7	ТХЭФ	0,72	—	-3,2	2,4	43,2	29	2,0
8	ТХЭФ	1,00	—	-14,7	1,9	35,8	28	0,7
9	ДБФ	0,37	—	11,3	2,6	47,1	33	5,5
10	ХП-52	0,25	—	36,0	2,6	41,6	33	16,0
11	ХП-52	0,37	—	31,0	2,5	45,3	35	12,0
12	ХП-52	0,43	—	31,0	2,6	43,9	37	13,0
13	ТХЭФ	0,37	+ 0,15 ХП-52	7,6	3,1	54,6	35	9,0
14	ТХЭФ	0,37	+ 0,30 ХП-52	3,6	3,2	54,8	34	7,8
15	ТХЭФ	0,37	+ 0,15 ХП-66	16,8	3,0	48,9	34	6,9
16	ТХЭФ	0,37	+ 0,30 ХП-66	18,8	2,9	49,0	38	9,6
ПВА + наполнитель (слюда)								
			% слюды ***					
17	ТХЭФ	0,30	—	19,3	2,8	48,0	35	7,5
18	ТХЭФ	0,30	20	19,1	2,6	46,5	38	13,0
19	ТХЭФ	0,30	40	18,7	2,3	46,0	39	17,2
20	ТХЭФ	0,72	40	-4,6	2,2	43,0	34	11,4

Анализ экспериментальных результатов, представленных в таблицах 1 и 2, позволяет сделать следующие общие выводы о диссипативных свойствах исследованных пластифицированных композиций:

- введение пластификаторов приводит к снижению $T_{\eta_{\max}}$ для всех полимеров, причем уменьшение $T_{\eta_{\max}}$ прямо пропорционально объемной доле пластификатора [16], что свидетельствует о

полной совместимости в системах полимер-пластификатор, в исследованных пределах;

- введение пластификатора в исследованные полимеры влияет не только на $T_{\eta_{\max}}$, но также и на величины характеристик $\eta_{\max}$, TA и $\Delta T_{0,3}$, причем этот эффект наблюдается для всех исследованных полимеров и пластификаторов;

- при введении пластификатора в полимер величина $\eta_{\max}$ сначала возрастает, достигает своего максимального значения, а при дальнейшем увеличении содержания пластификатора начинает снижаться. Для наиболее подробно исследованных композиций ПВА + ТХЭФ (№1–8, Т1) и ПБМА + ДОФ (№25–30, Т2) максимальный эффект ($\eta_{\max} = 2,9$ для ПВА, 1,6 для ПБМА, 1,7 для ПММА) наблюдается при содержании пластификаторов 0,2–0,4 об.%. Сходным образом ведут себя две другие характеристики исследованных полимерных композиций: TA и $\Delta T_{0,3}$;

- модули упругости E' , определенные при температуре $T_{\eta_{\max}}$, с увеличением содержания пластификатора монотонно уменьшаются и имеют максимальное значение для непластифицированного полимера.

Таблица 2. Диссипативные свойства пластифицированных композиций из ПММА и ПБМА.

ПММА								
№	Основной пластификатор	Основной пластификатор*	Дополнительный пластификатор*	$T_{\eta_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\max}$	$TA, ^\circ\text{K}$	$\Delta T_{0,3}, ^\circ\text{K}$	$E' **, \text{МПа}$
21	—	—	—	120,8	1,5	33	40	15,7
22	ДБФ	0,13	—	80,6	1,7	38	41	7,8
23	ДБФ	0,26	—	68,2	1,6	38	42	10,5
24	ДБФ	0,50	—	48,8	1,4	34	34	3,7
ПБМА								
25	—	—	—	51,5	1,2	34	48	10,0
26	ДОФ	0,11	—	31,2	1,5	51	52	10,0
27	ДОФ	0,22	—	20,1	1,5	52	50	7,5
28	ДОФ	0,29	—	12,1	1,5	53	53	4,5
29	ДОФ	0,40	—	4,1	1,4	41	42	5,8
30	ДОФ	0,54	—	-4,4	1,3	33	43	3,6
31	ХП-52	0,31	—	21,0	1,5	57	54	7,4
32	ХП-66	0,37	—	51,6	2,1	56	52	12,1
33	ДОФ	0,29	+0,15 ХП-52	3,1	1,7	55	54	4,8
34	ДОФ	0,29	+0,30 ХП-52	-3,0	1,7	55	53	4,0
35	ДОФ	0,29	+0,15 ХП-66	18,3	1,8	66	66	4,4
36	ДОФ	0,29	+0,30 ХП-66	19,7	2,1	70	67	4,1
37	ДОФ	0,40	+0,14 ХП-66	9,9	1,9	58	50	3,9
ПБМА + наполнитель (слюда)								
			% слюды ***					
38	ТБФ	0,27	—	15,0	1,5	54	53	2,5
39	ТБФ	0,27	10	15,0	1,4	53	53	8,4
40	ТБФ	0,27	20	15,4	1,3	51	56	14,0
41	ТБФ	0,27	30	16,1	1,3	50	60	20,2

* — указано объемное соотношение пластификатор/полимер;

** — значение модуля упругости E' при температуре максимального демпфирования $T_{\eta_{\max}}, ^\circ\text{C}$

*** — указан массовый % наполнителя к сумме масс (полимер + пластификатор).

Из сопоставления данных, приведенных в таблицах 1 и 2, можно выделить особенности, характерные для пластифицированных композиций каждого вида. Так, пластифицированные композиции на основе ПБМА могут быть использованы для изготовления сэндвичевых демпфирующих материалов, работающих в интервале температур $+50 \div +120$, тогда как композиции на основе ПВА и ПБМА — для температур минус $10 \div +50$. Интервал

температур эффективного демпфирования $\Delta T_{0,3}$ составляет $\sim 30\text{--}38^\circ$ для композиций на основе ПВА, $\sim 40^\circ$ для композиций на основе ПБМА и $48\text{--}50^\circ$ – для ПБМА-композиций, при этом значения величин T_A для композиций на основе ПВА и ПБМА достаточно близки между собой. Таким образом, при разработке демпфирующих материалов и сэндвичевых демпфирующих конструкций, работающих в узком диапазоне температур и частот, в качестве вязкоупругого внутреннего слоя целесообразно использовать ПВА-композиции, в других позициях предпочтительно использование пленок на основе пластифицированного ПБМА, которые имеют перед ПВА ряд дополнительных преимуществ [17].

Влияние наполнителя на диссипативные свойства пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА.

Наиболее перспективными наполнителями для получения вибропоглощающих полимерных композиций являются неактивные наполнители чешуйчатой или пластинчатой морфологии, такие как слюда или графит [14]. На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию количества введенного наполнителя (слюда СМФ-160) на температурные зависимости динамических механических характеристик пластифицированных композиций на основе ПБМА. Данные по влиянию количества введенной слюды на величины $\eta_{\max}$, T_A , $\Delta T_{0,3}$ и E_1^{**} приведены также и в Т2).

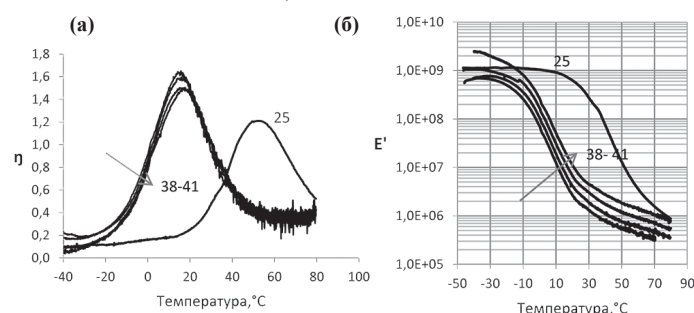


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента потерь (а) и модуля упругости (б) для ПБМА с различным содержанием слюды, пластификатор ТБФ. Обозначения соответствуют нумерации образцов в табл. 2.

Из данных, представленных на рис. 1, можно сделать следующий вывод: увеличение содержания слюды в композиции ПБМА приводит к незначительному увеличению динамического модуля упругости композиции во всем температурном диапазоне, незначительно снижает коэффициент механических потерь и практически не влияет на температуру максимального демпфирования (№38–41, Т2). Аналогичные зависимости наблюдаются и для пластифицированных наполненных слюдой композиций на основе ПВА, содержащих пластификатор в концентрациях до 40 об.% (рис. 2, №17, 19, Т1). Следует отметить, что при больших содержаниях пластификатора введение слюды приводит к заметному увеличению модуля упругости во всем температурном диапазоне (рис. 2, №7, 20, Т1).

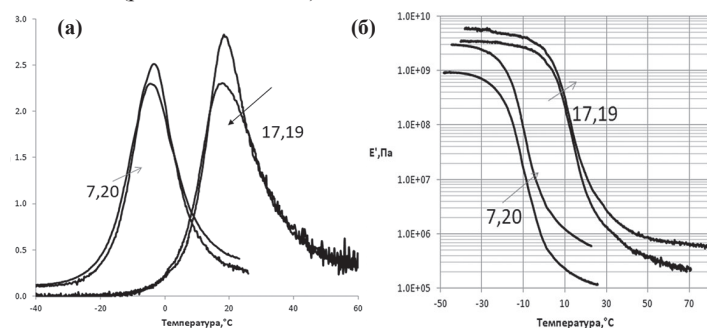


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента потерь η (а) и динамического модуля упругости E' (б) для ПВА с различным содержанием пластификатора ТХЭФ и слюды. Обозначения соответствуют нумерации образцов в таблице 1.

Форма и ширина кривых $\eta = \eta(T)$ для обоих видов полимерных композиций не зависит от содержания наполнителя; возникновения дополнительных механизмов релаксации не наблюдается. Использование высоких содержаний неактивных пластинчатых наполнителей в пластифицированных композициях на основе ПВА и ПБМА без существенного изменения их динамических свойств

привлекательно с экономической точки зрения, но приводит к снижению их адгезионных характеристик, что осложняет изготовление из них слоистых демпфирующих конструкций вида металл-полимер-металл. Тем не менее, при получении композиций с очень высоким содержанием пластификатора (выше 50 об.%), даже незначительное увеличение модуля упругости при введении увеличенного количества пластинчатого наполнителя типа слюды (до 40 масс.%) имеет большое практическое значение для решения ряда технологических проблем, связанных с повышенной липкостью таких пленок.

Регулирование демпфирующих свойств пластифицированных композиций ПВА и ПБМА введением хлорпарафинов.

Учитывая, что введение низкомолекулярных хлорсодержащих соединений в полимеры может приводить к улучшению их диссипативных свойств [10], нами проводилось исследование влияния добавок хлорпарафинов ХП-52 и ХП-66 на механические динамические свойства пластифицированных композиций ПВА и ПБМА. На первом этапе сопоставляли диссипативные характеристики непластифицированных ПВА и ПБМА с характеристиками их композиций, содержащих только пластификаторы ХП-52 и ХП-66. Соответствующие результаты представлены на рис. 3.

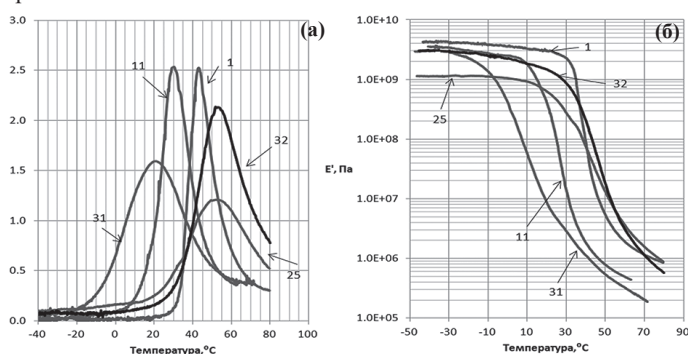


Рис. 3 Влияние хлорпарафиновых пластификаторов на температурные зависимости коэффициента потерь (а) и модуля упругости (б) для ПВА (№№ 1, 11) и ПБМА (№№ 25, 31, 32). Обозначения композиций приведены в таблице 1 и 2.

Из представленных на рис. 3 и в таблицах 1 и 2 данных видно, что ХП оказывают существенное влияние как на модуль упругости ПБМА, так и на его диссипативные характеристики; для ПВА введение ХП-52 влияет на модуль упругости, но слабо влияет на его диссипативные характеристики.

Известно, что величина $\eta_{\max}$ в конкретной композиции прямо пропорциональна «модулю релаксации» E_R , который определяется как

$$E_R = (E'_{\text{ст}} - E'_{\text{эл}}) / E'_{\text{эл}} \approx E'_{\text{ст}} / E'_{\text{эл}} \quad (1), \text{ т.к. } E'_{\text{ст}} \gg E'_{\text{эл}}$$

где $E'_{\text{ст}}$ – модуль упругости в стеклообразном состоянии, $E'_{\text{эл}}$ – среднее значение модуля упругости материала в высокоэластичном состоянии и $E'_{\text{ст}} \gg E'_{\text{эл}}$ (для термопластичных материалов, у которых отсутствует выраженное плато эластичности, в качестве $E'_{\text{эл}}$ используют значение E' при одной температуре, в нашем случае, например при $T = +60^\circ\text{C}$) [11, 18]. Представленные на рис. 3б данные свидетельствуют, что в случае ПБМА (№№31, 32), пластифицированного ХП-52 и ХП-66, величины $E'_{\text{ст}}$ выше, а величины $E'_{\text{эл}}$ ниже, чем соответствующая величина для гомополимера (№25). Результатом, в соответствии с выражением (1), является существенное увеличение $\eta_{\max}$ для пластифицированных композиций. Величины T_A и $\Delta T_{0,3}$ для обоих полимеров увеличиваются по сравнению с непластифицированным полимером, но это увеличение сопоставимо с эффектами, полученными при использовании других пластификаторов. В случае ПВА (кривые №1 и №11 на рис. 3б) столь же существенной разницы в модуле релаксации E_R не наблюдается. Аналогичный вывод можно сделать, сопоставляя экспериментальные данные, представленные под соответствующими номерами в таблицах 1 и 2.

Сравнительно высокая температура заморозки пластификатора ХП-52 ($T_z = \text{минус } 15^\circ\text{C}$) и его ограниченная совместимость как с ПВА, так и с ПБМА, не позволяет варьировать в широких пределах параметр $T_{\eta_{\max}}$, поэтому на втором этапе мы исследовали смеси

двух пластификаторов. В качестве исходных были выбраны композиции ПВА + 0,31 ТХЭФ (№5, табл. 1) и ПБМА + 0,29 ДОФ (№28, табл. 2). Температуры $T_{\eta_{\max}}$ для исходных композиций составляли 12°C и 12,1°C, соответственно. Экспериментальные результаты представлены на рис. 4 и 5, а также в таблице 1 (№№ 5, 13–16) и таблице 2 (№№ 28, 29, 32–36).

Из данных, представленных на рис. 4 и рис. 5, видно, что введение в композицию ХП-52, имеющего температуру замерзания минус 15°C, сдвигает $T_{\eta_{\max}}$ модифицированных композиций в низкотемпературную область, тогда как добавка ХП-66 (температура плавления + 70°C) сдвигает температуру максимального демпфирования модифицированных композиций в область более высоких температур. Причем величина температурного сдвига в обоих случаях коррелирует с количеством добавленного ХП, аналогично тому, что наблюдалось для хлорированного полиэтилена [11].

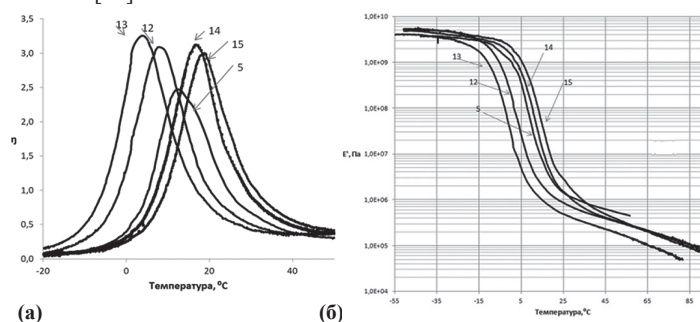


Рис. 4. Влияние добавок ХП на температурные зависимости коэффициента потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для композиции ПВА + 0,31 ТХЭФ. Обозначения приведены в таблице 1.

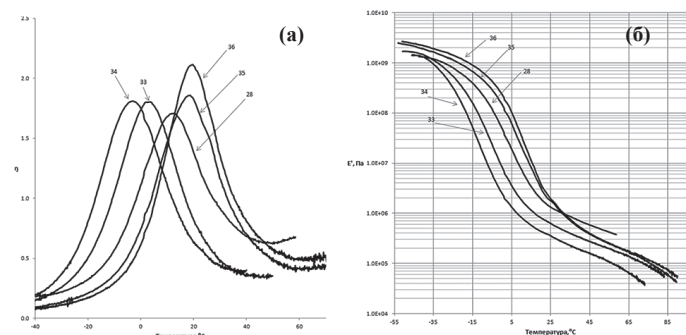


Рис. 5. Влияние добавок ХП на температурные зависимости коэффициентов потерь (а) и модуля упругости (б) для композиции ПБМА + 0,29 ДОФ. Обозначения приведены в таблице 2.

Кроме того, введение как ХП-52, так и ХП-66 в состав пластифицированных композиций не только существенно увеличивает коэффициент механических потерь $\eta_{\max}$, но и ведет к существенному увеличению величин ТА для ПВА и ПБМА. Величина $\Delta T_{0,3}$ остается практически неизменной для ПВА, но заметно увеличивается для ПБМА композиций, достигая при использовании ХП-66 значений 66–67° (№№34, 35). При высоких содержаниях ДОФ эффект частично нивелируется (№№29, 37).

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4(б) и 5(б) показывают, что в модифицированных ХП-52 и ХП-66 композициях значения $E'_{\text{сб}}$ по крайней мере не ниже, чем для исходной композиции, тогда как значения $E'_{\text{эл}}$ (определенные, например, при температуре +45°) для модифицированных композиций ниже, чем в исходных. Таким образом, и в случае добавления ХП к уже пластифицированным композициям модуль релаксации, определяемый по формуле (1), увеличивается. Достижимые эффекты увеличения диссипативных свойств композиций сохраняются неизменными во времени, хотя по абсолютному значению они не столь впечатляющие, как при введении ПЗФ [5, 10, 12]. Таким образом, используя смеси пластификаторов, можно существенно улучшить демпфирующие свойства пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА.

Литература

1. E.M. Kerwin, Jr., E.E. Ungar. Requirement Imposed on Polymer Materials by Structural Damping Application. // Sound and Vibration Damping with Polymers. ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1990, P. 317–345.
2. Chakraborty B.C., Debdatta Ratna. Polymer for vibration damping applications // Elsevier. 2020. P. 348. eBook ISBN: 9780128192535.
3. M.C.O. Chang, D.A. Thomas, L.H. Sperling. Characterization of Area Under Loss Modulus and Tan δ -Temperature Curves: Acrylic Polymers and Their Sequential Interpenetrating Polymer Networks // J. Appl. Polym. Sci., 1987, Vol. 34, P. 409–422.
4. T. Ogawa, T. Yamada. A Numerical Prediction on Peak Area in Loss Factor for Polymers // J. Appl. Polym. Sci., 1994, Vol. 53, P. 1663–1666.
5. X. Yin, Ch. Liu, Y. Lin, A. Guan, G. Wu. Influence of hydrogen bonding interaction on the damping properties of poly (n-butyl methacrylate)/small molecule hybrids // J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 41954. DOI: 10.1002/app.41954.
6. X. He, M. Qu, X. Shi. Damping Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Rubber/ Polylactic Acid Blends // Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2016, 4, 15–22. <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2016.43003>.
7. R.A.S. Moreira, J. Dias Rodrigues. Multilayer Damping Treatments: Modeling and Experimental Assessment. // Journal of Sandwich Structures and Materials. 2010, Vol. 12, P. 181–198.
8. H. Zhang, X. Ding, Q. Wang, W. Ni, H. Li. Topology optimization of composite material with high broadband damping. // Computers and Structures, 2020, 239, 106331. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2020.106331> 0045-7949.
9. Ионов А.В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб: ЦНИИ им. акад. А. Н. Крылова, 2000. – 368 с.
10. Laurence E. Nilsen, Robert. F. Landel. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd., ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
11. Chifei Wu. Organic Hybrid of Chlorinated Polyethylene and Hindered Phenol. IV. Modification on Dynamic Mechanical Properties by Chlorinated Paraffin. // J. of Polymer Sci.; Part B: Polymer Physics, 2001, Vol. 39, P. 23–31.
12. Волоцкий А.Н., Юркин Ю.В., Черкасов В.Д., Авдонин В.В., Мансурова И.А. Оценка влияния полярности пластификатора на динамические свойства полимерных материалов на основе этиленвинилацетата // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. 2018, №9, С. 15–23. http://doi.org/10.12737/article_5bab4.04154876a18018689.04154876.
13. G. Shi, Y. Liu, G. Wu. β_{fast} Relaxation Governs the Damping Stability of Acrylic Polymer / Hindered Phenol Hybrids. // Macromolecules, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00255>.
14. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. – 304 с.
15. Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. С. 881–887. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070090> [Skuratova T. B., Kirillov S. E., Syatkovskii A. I. Dissipative properties of polymer films and composite materials based on polyvinyl acetate // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. №7. P. 952–957.
16. Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Трофимов Д.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Диссипативные свойства термопластичных полимерных пленок и композитных материалов на основе полибутилметакрилата. // Материаловедение. 2021. №11 – С. 10–16. DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-11-10-16.
17. Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Крылова Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Термопластичные пленки для вибропоглощающих слоистых материалов с улучшенной водостойкостью // Пластические массы. 2021. № 1–2. – С.19–21. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-19-21>
18. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во И.Л., 1963. – 535 с.

Механические свойства полимерной композиции на основе эпоксидной смолы при вариации толщины оболочки полилактида на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I)

Epoxy resin mechanical properties in composition with copper (I) oxide particles, encapsulated by polylactide with variable thickness

*Е.А. БОБИНА¹, М.П. ДАНИЛАЕВ¹, Т.Р. ДЕБЕРДЕЕВ², С.В. ДРОБЫШЕВ¹,
С.А. КАРАНДАШОВ¹, М.А. КЛАБУКОВ¹, В.А. КУКЛИН^{1,3}, К.В. ФАЙЗУЛЛИН¹*
*E.A. BOBINA¹, M.P. DANILAEV¹, T.R. DEBERDEEV², S.V. DROBYSHEV¹,
S.A. KARANDASHOV¹, M.A. KLABUKOV¹, V.A. KUKLIN^{1,3}, K.V. FAIZULLIN¹*

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Казанский федеральный университет, Казань, Россия

¹ Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia

³ Kazan Federal University, Kazan, Russia

danilaev@mail.com

Обеспечение требуемых функциональных и механических свойств необходимо при создании дисперсно-наполненных полимерных композиций. Варьирование толщины оболочки капсулированных частиц наполнителя позволяет изменять механические свойства такой композиции. В работе показано, что наличие полимерной оболочки полилактида и ее толщина на поверхностях частиц оксида меди (I) существенно влияет на показатели прочности полимерного композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Обосновано, что такое влияние обусловлено повышением взаимодействия между капсулированными частицами и полимером матрицы, в отличие от некапсулированных частиц. Кроме того, изменение размера частиц с ростом толщины оболочки также влияет на прочностные свойства композиции. Показано, что модуль упругости наполненного материала не зависит от толщины оболочки на поверхностях частиц.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, прочность, дисперсные частицы, капсулирование

The required functional and mechanical properties are necessary for design the polymer compositions with dispersed fillers. The mechanical properties of such polymer composition can be changed by encapsulated filler particles shell thickness varying. The paper shows that the presence of polylactide polymer shell and its thickness on the surfaces of copper (I) oxide particles significantly affect the strength of polymer composite material based on ED-20 epoxy resin. That is due to the interaction between encapsulated particles and the matrix polymer, in contrast to noncapsulated particles. In addition, a change in particle size due to increasing shell thickness also affects the strength properties of the composition. It is shown that the elastic modulus of the filled epoxy composite does not depend on the shell thickness on the particle surfaces.

Keywords: polymer composite, strength, dispersed fillers, encapsulated

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-31-34

Введение

Обеспечить воспроизводимость механических характеристик полимерной композиции с дисперсными частицами возможно при условии адгезии частиц к матричному полимеру [1, 2]. Это обусловлено снижением концентрации агломератов частиц наполнителя в полимерном композиционном материале (ПКМ) [4, 5] и повышением однородности распределения дисперсных частиц [6]. Повышения адгезии, вплоть до образования химических связей между макромолекулами полимера и частицами, добиваются путем модификации дисперсных частиц [7, 8]. Следует отметить, что межфазное взаимодействие между частицами и матричным полимером влияет на структуру и подвижность макромолекул полимера, что приводит к изменению механических ПКМ. Так, в работах [9, 10] проведен анализ влияния межфазного взаимодействия дисперсных частиц с матричным полимером на комплекс физико-технических свойств полимерных композитов. Классифицированы типы взаимодействий между составляющими полимерной композиции и рассмотрены методы измерения силы этих взаимодействий. В обзорной работе [11] показано, что модифицированные наночастицы могут являться центрами зародышеобразования надмолекулярных структур в матричном полимере, что существенно

влияет на его механические характеристики. Причем типы надмолекулярных структур определяются степенью взаимодействия наночастиц с макромолекулами полимера и их концентрацией.

Один из подходов к модификации дисперсных частиц основан на формировании полимерной оболочки на их поверхностях [12]. Механические характеристики ПКМ, наполненных капсулированными частицами, определяются, в том числе, следующими факторами: механическими свойствами и толщиной полимерной оболочки на поверхностях частиц [12, 13], ограничением подвижности макромолекул аморфного полимера вследствие их взаимодействия с частицами [14], а также концентрацией и размерами частиц [15, 16]. Варьировать механические характеристики для выбранного типа частиц наполнителя и определенной их концентрации можно за счет изменения толщины полимерной оболочки. Так, исследования АБС-пластика в композиции с капсулированными полистиролом частицами оксида алюминия показали [12], что механические свойства оболочки зависят от толщины оболочки.

Возможность управлять механическими характеристиками особенно важна при создании дисперсно-наполненных ПКМ с комплексом требуемых механических и функциональных свойств.

Так, при армировании полимера натуральными волокнами возможно получить набор практически важных функциональных свойств, например, высокую теплоизоляцию, возможность биодеградациии, эффективное подавление вибраций. Однако натуральные волокна имеют низкую адгезию к некоторым полимерам. Поэтому механические характеристики таких полимерных композиций оказываются ниже, чем у полимеров, наполненных стекловолокном [17]. Обеспечение требуемых механических характеристик необходимо и для полимерных композитов с биоцидным эффектом. В исследовании [18] авторы синтезировали ПКМ, в котором биоцидный эффект обеспечивали за счет использования частиц оксида цинка. Установлено снижение прочностных характеристик такого ПКМ по сравнению с ненаполненным полимером. Причиной этого является низкая адгезия частиц наполнителя к матричному полимеру.

Дисперсные частицы оксида меди, капсулированные полилактидом, могут быть использованы для повышения стойкости к биодеструкции полимеров на основе эпоксидных смол. При этом, с одной стороны, использование полилактида в качестве материала оболочки способствует снижению площади поражения образцов микроорганизмами-деструкторами [19]. С другой стороны, капсулирование частиц позволит повысить их адгезию к матричному полимеру, а изменение толщины оболочки полилактида должно повлиять на механические характеристики композиции.

Цель данной работы состоит в определении влияния толщины оболочки полилактида на механические свойства полимерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной капсулированными частицами оксида меди (I).

Следует отметить, что величины модуля упругости полимера на основе отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 (3–5 ГПа) и полилактида (2–3 ГПа) [20] имеют близкие значения. В работе [21] показано, что разные значения модуля упругости (E) для полимерной композиции с капсулированными и некапсулированными дисперсными частицами наблюдаются только в случае существенного различия E для матричного полимера и полимера оболочки. Поэтому, по всей видимости, изменение толщины оболочки полилактида будет влиять только на прочностные характеристики ПКМ. Для подтверждения этой гипотезы и достижения цели работы были изготовлены образцы соответствующего ПКМ и проведены исследования их механических характеристик.

Экспериментальные методы и материалы

Формирование оболочки полилактида на поверхностях частиц оксида меди (I)

Оболочку полилактида (производства Natural Works LLC марки PLA 4043D) на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) (ТУ 6-09-765-76 с квалификацией «ЧДА») получали с использованием коацервации полилактида (ПЛА) из раствора [22]. В основе метода лежит вытеснение ПЛА из его раствора в бензоле путем добавления вытесняющего растворителя (гексана) в присутствии частиц оксида меди (I). По мере добавления гексана (ТУ 2631-158-44493179-13 с квалификацией чистоты «хч») вытесняемые из раствора молекулы ПЛА осаждались, в том числе, на поверхностях частиц. Таким образом получали на них оболочку ПЛА. Введение гексана осуществляли постепенно, после чего суспензию фильтровали для выделения частиц, капсулированных ПЛА. Толщина (h) оболочки ПЛА зависит от таких параметров, как исходная концентрация ПЛА в растворе, температура раствора, скорость и объем добавляемого вытесняющего растворителя. Изменение толщины оболочки ПЛА в данной работе обеспечивали за счет варьирования скорости добавления вытесняющего растворителя в диапазоне от 10 до 60 капель в минуту. Время перемешивания суспензии изменялось соответственно от 20 минут до 100 минут. В экспериментах не изменялись: концентрация ПЛА в растворе на 100 мл бензола, объем добавляемого гексана ($15 \pm 0,5$ мл) и температура раствора $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

Получение образцов ПКМ, наполненных частицами с разной толщиной оболочки ПЛА

Образцы ПКМ получали путем введения в эпоксидную смолу ЭД-20 полученных капсулированных ПЛА частиц оксида меди

(I). Массовая концентрация частиц наполнителя во всех образцах составляла ($0,5 \pm 0,05$)%. Значение объемной концентрации частиц наполнителя в образцах составило $\sim 0,1\%$, средний размера частиц оксида меди (I) составлял 500 ± 25 нм. Частицы добавляли в эпоксидную смолу постепенно, со скоростью $0,1 \pm 0,05$ г/мин, при постоянном перемешивании при температуре эпоксидной смолы (35 ± 2) $^\circ\text{C}$. В полученную суспензию при постоянном перемешивании добавляли отвердитель М4 (ISO 7327:1994) в соотношении 1:6 по массе к эпоксидной смоле. После этого материал помещали в емкость, форма которой соответствует цилиндрической форме образца ($\varnothing 9 \pm 1$ мм, высотой 50 ± 2 мм). Форму выдерживали 24 ± 3 часа до полной полимеризации эпоксидной смолы. Выдержку осуществляли в естественных условиях при температуре окружающей среды ($23\text{--}25^\circ\text{C}$) и влажности ($30\text{--}40\%$). Классификация образцов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Классификация образцов.

Наименование образца	Толщина оболочки полилактида на частицах, нм
Образец 0	0
Образец 1	$10 \pm 1,0$
Образец 2	$20 \pm 2,0$
Образец 3	$25 \pm 2,3$
Образец 4	$50 \pm 7,4$
Образец 5	$125 \pm 16,5$

Методы исследования

Изображения частиц, как отдельных, так и в образцах, получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA Cross Beam с ЭДВ Inca X-Max 80 мм². Определение толщины h осуществляли путем статистической обработки микрофотографий капсулированных и некапсулированных частиц в программной среде ImageJ. Для получения достоверных результатов использовали выборку не менее 800 частиц [23]. Среднюю толщину оболочки h определяли по формуле $h = (d_2 - d_1)/2$, где d_2 – средний размер капсулированных частиц, d_1 – средний размер некапсулированных частиц, равный 500 ± 25 нм. Определение механических характеристик проводили на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных материалов Shimadzu AG-X 50 kN. При проведении испытаний скорость нагружения при сжатии составляла 0,1 мм/мин (с погрешностью не более 10%); температура окружающей среды – $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Толщина оболочки ПЛА определяется вероятностью неупругих столкновений молекул ПЛА с частицами оксида меди (I) в суспензии и частотой столкновений [24]. Толщина оболочки h уменьшается с ростом скорости (ϑ) добавления вытесняющего растворителя в суспензию частиц с раствором ПЛА в бензоле (рис. 1). Это может быть обусловлено уменьшением времени перемешивания суспензии с ростом скорости ϑ . Уменьшение времени перемешивания суспензии приводит к снижению числа соударений, в том числе и неупругих, молекул ПЛА с частицами оксида меди (I). Как следствие – уменьшение толщины оболочки ПЛА.

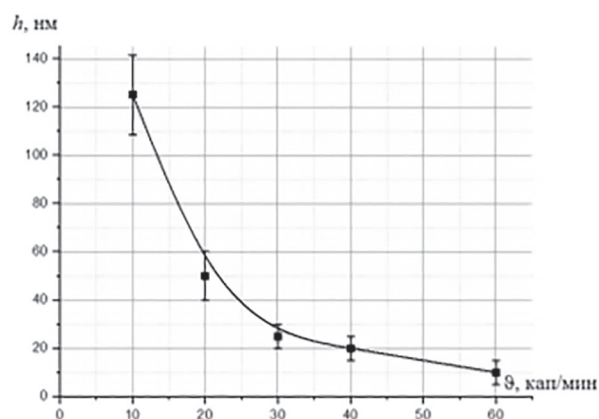


Рис. 1. Зависимость толщины оболочки ПЛА на частицах оксида меди (I) от скорости добавления гексана.

Используемый способ введения капсулированных частиц в полимерную матрицу позволял сохранить оболочку на поверхностях частиц (рис. 2).

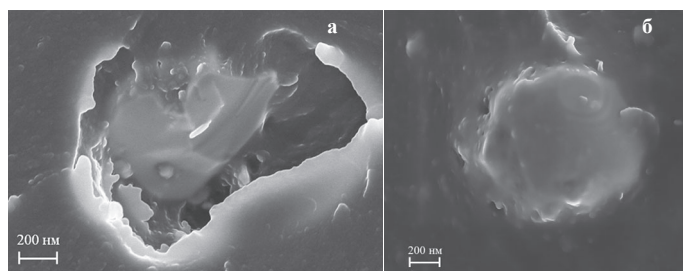


Рис. 2. Микрофотография сколов образцов: а – образца 0; б – образца 4.

По периметру капсулированных частиц отсутствуют пустоты (рис. 2б), в отличие от частиц некапсулированных (рис. 2а), что свидетельствует о хорошей их смачиваемости матричным полимером. Это позволяет предположить повышение взаимодействия между полимерной матрицей и капсулированными частицами по сравнению с частицами некапсулированными, как показано в работах [22, 25, 26].

Модуль упругости при сжатии (E) исследуемого ПКМ не зависит от толщины оболочки ПЛА на поверхностях частиц оксида меди (I) (рис. 3), с учетом погрешности измерений. Модуль упругости полимера на основе смолы ЭД-20, наполненного некапсулированными частицами, в экспериментах составил $E_0 = 3,4 \pm 0,2$ ГПа, модуль упругости ненаполненного полимера – $E_H = 3,1 \pm 0,2$ ГПа. Погрешность измерений не превышала 10%.

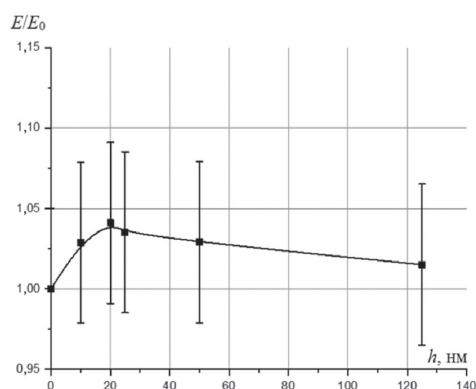


Рис. 3. Зависимость приведенного модуля упругости образцов от толщины оболочки ПЛА на частицах оксида меди (I).

Неизменное значение модуля упругости E для всех образцов (рис. 3) обусловлено следующими причинами. Во-первых, близкими по величине значениями модулей упругости полилактида и полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Во-вторых, малой объемной концентрацией дисперсных частиц в ПКМ, которая составляла $\sim 0,1\%$. В работе [21] показано, что при малой концентрации дисперсных частиц в полимерной матрице модуль упругости ПКМ определяется модулями упругости полимера матрицы и оболочки.

Показатели прочностных характеристик ПКМ имеют существенно нелинейную зависимость от толщины оболочки h (рис. 4). Следует отметить, что в экспериментах наблюдалась высокая повторяемость показателей прочностных характеристик ПКМ: среднеквадратичное отклонение не превышало 5%.

Предельная прочность композиций с некапсулированными частицами в экспериментах составила $\sigma_0 = 45,2 \pm 3,5$ МПа, а предельная деформация – $\varepsilon_0 = 5,4 \pm 0,44\%$. Предельные характеристики ненаполненного полимера составили: $\sigma_H = 48,2 \pm 1,5$ МПа и $\varepsilon_H = 3,8 \pm 0,23\%$ ($\sigma_H/\sigma_0 = 1,07$, $\varepsilon_H/\varepsilon_0 = 0,71$). Снижение предела прочности ПКМ с некапсулированными частицами относительно ненаполненного материала может быть обусловлено недостаточной адгезией частиц к полимеру матрицы и образованием вакуолей на границе частица – полимер [18, 27].

Изменение показателей прочностных характеристик ПКМ с капсулированными частицами (рис. 4) обусловлено повышением взаимодействия полимерной матрицы с полимером оболочки, благодаря их химическому сродству. За счет этого капсулированные частицы встраиваются в сетку полимерной матрицы, увеличивая ее плотность. Это способствует росту предела

прочности и снижению предельной деформации ПКМ при малых толщинах оболочки. Однако в силу хорошей адгезии между полимерной матрицей с капсулированными частицами усадка при отверждении эпоксидной смолы приводит к возникновению остаточных напряжений на границе капсулированной частицы – матричного полимера [3, 28]. Известно, что остаточные напряжения являются причиной снижения предела прочности [21]. Благодаря этим двум конкурирующим процессам кривые зависимости предела прочности и предельной деформации имеют экстремум. По всей видимости, при толщинах оболочки более 20 нм преобладающее влияние на прочностные характеристики ПКМ оказывают остаточные напряжения, приводящие к снижению его предела прочности [29].

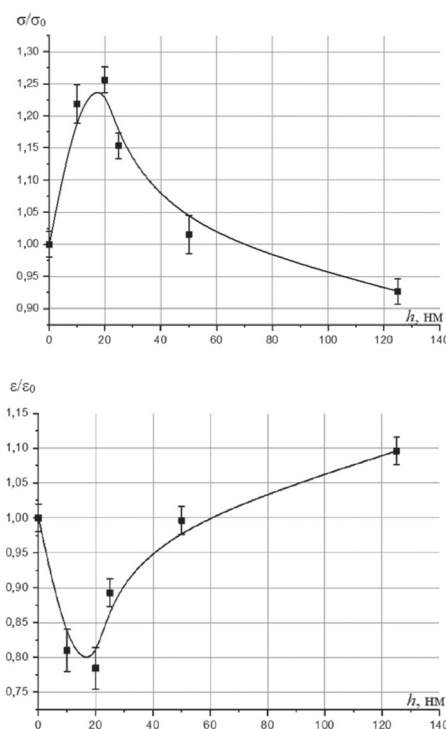


Рис. 4. Зависимости прочностных характеристик от толщины оболочки ПЛА на частицах оксида меди (I): а – предельная прочность; б – предельная деформация.

Следует отметить, что значение предела прочности ПЛА зависит от его плотности. Так, в работе [30] показано изменение предела прочности ПЛА в пределах от 30 МПа до 65 МПа при изменении его плотности соответственно от $0,2\rho$ до ρ , где $\rho = 1,25$ г/см³. Плотность оболочки ПЛА зависит от условий ее формирования. Влияние условий формирования полимерной оболочки на ее плотность с использованием метода коацервации из раствора исследовано в работе [31]. В этой работе показано, что плотность полимерной оболочки возрастает с увеличением времени ее получения. В нашем случае тонкой оболочке ПЛА соответствует малое время перемешивания частиц в суспензии (высокая скорость добавления гексана) и, соответственно, меньшая плотность ПЛА. Однако значения показателей прочностных характеристик ПЛА при плотностях выше $(0,4-0,5)\rho$ сопоставимы и превышают [30] предел прочности используемого в работе матричного полимера. Поэтому, по всей видимости, прочностные свойства ПКМ при большой толщине оболочки определяются только остаточными напряжениями на границе «капсулированная частица – матричный полимер», а не показателями прочности ПЛА.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что наличие полимерной оболочки полилактида и ее толщина на поверхностях частиц оксида меди (I) влияют на показатели прочности (предельная прочность, предельная деформация) полимерного композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Это влияние определяется, по крайней мере, двумя факторами: повышением взаимодействия макромолекул матричного полимера с полимером оболочки и возникающими остаточными напряжениями на границе капсулированной частицы – матричного

полимер. При средней толщине (h) оболочки менее 20 нм преобладает первый фактор, при толщине $h > 50$ нм – второй фактор. Повышение предела прочности (относительно материала, наполненного некапсулированными частицами) на 25% и снижение предельной деформации на 20% наблюдали в экспериментах при толщине оболочки ~20 нм. Следует отметить повышение предела прочности ПКМ, наполненного капсулированными частицами ($\sigma = 55,2 \pm 2,5$ МПа), относительно ненаполненного полимерного композиционного материала ($\sigma_n = 48,2 \pm 1,5$ МПа). Модуль упругости при сжатии исследуемого ПКМ не зависит от толщины оболочки ПЛА на поверхностях частиц оксида меди (I).

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №23-29-00160.

Литература

1. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites // *Compos. Part B Eng.* 2008. V. 39, №6. P. 933–961. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>.
2. Kawaguchi T., Pearson R.A. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part I. A study on yield behavior and cohesive strength // *Polymer*. 2003. V. 44, №15. P. 4229–4238. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00371-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00371-9).
3. Сапронов А.А., Бень А.П., Букетова Н.Н. Исследование адгезионных и физико-механических свойств эпоксидных нанокомпози́тов, наполненных фуллереном C 60 // *Пластические массы*. 2015. №9–10. С. 18–21.
4. Kuklin V., Karandashov S., Bobina E. et al. Analysis of Aluminum Oxides Submicron Particle Agglomeration in Polymethyl Methacrylate Composites // *Int. J. Mol. Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. V. 24, № 3. P. 2515. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms24032515>.
5. Samal S. Effect of shape and size of filler particle on the aggregation and sedimentation behavior of the polymer composite // *Powder Technol.* 2020. V. 366. P. 43–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.054>.
6. Paszkiewicz S., Pypeć K., Irska I. and Piesowicz E. Functional Polymer Hybrid Nanocomposites Based on Polyolefins: A Review // *Processes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2020. V. 8, №11. P. 1475. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8111475>.
7. Mittal V. Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers. John Wiley & Sons, 2015. 242 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527670260>.
8. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2012. V. 112, №4. P. 2373–2433. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
9. Kashfipour M.A., Mehra N., Zhu J. A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2018. V. 1, №3. P. 415–439. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0022-9>.
10. Jesson D.A., Watts J.F. The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification // *Polym. Rev. Taylor & Francis*, 2012. V. 52, №3. P. 321–354. DOI: <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.710288>.
11. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Аллахвердиева Х.В. Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокомпози́тов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей // *Пластические массы*. 2022. Т. 1, №11–12. С. 46–52. DOI: <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52>.
12. Akhmadeev A.A., Bogoslov E.A., Danilaev M.P. et al. Influence of the Thickness of a Polymer Shell Applied to Surfaces of Submicron Filler Particles on the Properties of Polymer Compositions // *Mech. Compos. Mater.* 2020. V. 56, №2. P. 241–248. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09876-4>.
13. Danilaev M.P., Karandashov S.A., Kiyamov A.G. et al. Formation and Behavior of Residual Stresses in Particulate-Filled Polymer Composites with a Partially Crystalline Structure // *Phys. Meso-mech.* 2022. V. 25, № 4. P. 335–343. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1029959922040075>.
14. Valenkov A.M., Gofman I.V., Nosov K.S. et al. Polymeric composite systems modified with allotropic forms of carbon (review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84, №5. P. 735–750. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211050016>.
15. Lopresti F., Pavia F.C., Vitranò I. et al. Effect of hydroxyapatite concentration and size on morpho-mechanical properties of PLA-based randomly oriented and aligned electrospun nanofibrous mats // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020. V. 101. P. 103449. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103449>.
16. Rodríguez H.A., Kriven W.M., Casanova H. Development of mechanical properties in dental resin composite: Effect of filler size and filler aggregation state // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 101. P. 274–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.090>.
17. Takagi H. Review of Functional Properties of Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites: Thermal Insulation, Biodegradation and Vibration Damping Properties // *Adv. Compos. Mater. Taylor & Francis*, 2019. V. 28, № 5. P. 525–543. DOI: <https://doi.org/10.1080/09243046.2019.1617093>.
18. Wang Y., Hua H., Li W. et al. Strong antibacterial dental resin composites containing cellulose nanocrystal/zinc oxide nanohybrids // *J. Dent.* 2019. V. 80. P. 23–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2018.11.002>.
19. Данилаев М.П., Ильинская О.Н. Карандашов С.А. и др. Полимерная композиция с биоцидным эффектом // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности, Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – г. Бийск*, 2022. С. 316–318. DOI: [10.25699/tohbipp.2022.60.48.034](https://doi.org/10.25699/tohbipp.2022.60.48.034).
20. Murariu M., Dechief A.L., Bonnaud L. et al. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95, № 5. P. 889–900. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.019>.
21. Механические свойства дисперсно-армированных полимерных композиционных материалов: коллективная монография / И.Н. Сидоров, М.П. Данилаев, В.А. Куклин, А.И. Энская. – Казань: КНИТУ-КАИ. 160 с.
22. Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Дробышев С.В. и др. Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 25, №1. С. 27–36. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>.
23. Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Klabukov M.A. et al. Formation of a Polymer Shell of a Given Thickness on Surfaces of Submicronic Particles // *Nanobiotechnology Rep.* 2021. V. 16, №2. P. 162–166. DOI: <https://doi.org/10.1134/S263516762102004X>.
24. Чёрный Г.Г., Лосев С.А. (ред.) Физико-химические процессы в газовой динамике, том 1 [Электронный ресурс]. URL: https://www.studmed.ru/chernyy-gg-losev-sa-red-fiziko-himicheskie-processy-v-gazovoy-dinamike-tom-1_e1dd614af27.html.
25. Osman E., Vakhguel A., Sbarski I. and Mutasher S.A. Mechanical Properties of Kenaf - Unsaturated Polyester Composites: Effect of Fiber Treatment and Fiber Length // *Adv. Mater. Res. Trans Tech Publications Ltd*, 2011. V. 311–313. P. 260–271. DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.260>.
26. Gutiérrez-Mejía A., Herrera-Kao W., Duarte-Aranda S. et al. Synthesis and characterization of core-shell nanoparticles and their influence on the mechanical behavior of acrylic bone cements // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33, №3. P. 1737–1743. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.087>.
27. Победря Б.Е. Механика композиционных материалов [Электронный ресурс]. URL: https://www.studmed.ru/pobedrya-be-mekhanika-kompozitsionnyh-materialov_a9bfe168ebe.html.
28. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. Усадочные дефекты при отверждении полимерных композитных материалов (Обзор) // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 1994. Т. 36, №4. С. 684–693.
29. Свистков А.Л. Моделирование разрушения эластомера с твердым наполнителем зернистого типа с учетом характерных размеров включений // *Высокомолекулярные соединения Серия А*. 1994. Т. 36, №3. С. 412–418.
30. В.М. Петров, С.Н. Безпальчук, С.П. Яковлев. О влиянии структуры на прочность изделий из пластиков, получаемых методом 3D-печати // *Вестник государственного университета морского и речного флота им адмирала С. О. Макарова*. 2017. №4 (44). – С. 765–776. DOI: [10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776](https://doi.org/10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776).
31. Ильющенко Е.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Микроэмульсионное инкапсулирование гидрохлорида тригексифенидила // *Химическая технология*. 2010. №3. С. 165–169.

Синтез и модификация сополимеров стеарилметакрилата и малеинового ангидрида и их влияние на низкотемпературные характеристики дизельного топлива

Synthesis and modification of copolymers of stearyl methacrylate and maleic anhydride and study of their effect on low-temperature characteristics of diesel fuel

Ю.С. ПРОНИНА, М.В. ПАВЛОВСКАЯ, М.В. АРСЕНЬЕВ, Д.Ф. ГРИШИН

YU.S. PRONINA, M.V. PAVLOVSKAYA, M.V. ARSENIYEV, D.F. GRISHIN

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
grishin@ichem.unn.ru

С помощью полимераналогичных превращений осуществлена модификация сополимеров стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом, синтезированных в условиях радикальной полимеризации с использованием агентов обратимой передачи цепи различного строения. Установлено, что модифицированный на 25% октанолом-1 сополимер стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом обладает высоким депрессорным эффектом для температуры застывания минус 19°C и одновременно значительно снижает как значения температур помутнения, так и температуру предельной фильтруемости дизельного топлива. В связи с этим полученные модифицированные сополимеры могут представлять интерес в плане их практического применения в качестве присадок к топливам.

Ключевые слова: синтез полимеров, стеарилметакрилат, малеиновый ангидрид, депрессорные присадки

Polymer-analogous transformations have been used to modify copolymers of stearyl methacrylate with maleic anhydride synthesized under radical polymerization conditions using reversible chain transfer agents of various structures. It has been established that copolymer of stearyl methacrylate with maleic anhydride modified by 25% with octanol-1 has a high depressant effect for a pour point of minus 19°C and at the same time significantly reduces both the cloud point values and the maximum filterability temperature of diesel fuel. In this regard, the obtained modified copolymers may be of interest in terms of their practical use as fuel additives.

Keywords: polymer synthesis, stearyl methacrylate, maleic anhydride, depressant additives

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-35-38

Введение

Производство зимних сортов дизельного топлива (ДТ) весьма актуально для стран, расположенных в северных регионах земного шара, включая Россию [1]. Для нашей страны проблема усугубляется и тем, что значительная часть нефти, добываемой на её территории, относится к парафинистым нефтям, т.е. содержащим значительное количество алканов нормального или мало-разветвлённого строения. Такие алканы при понижении температуры склонны выпадать в виде ромбических и гексагональных кристаллов, что отрицательно сказывается на низкотемпературных свойствах как самой нефти, так и продуктов её переработки, включая ДТ. На сегодняшний день приоритетным способом регулирования низкотемпературных свойств ДТ является использование специальных добавок – депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок [2–4]. Спектр соединений, используемых в качестве таких присадок, весьма широкий, при этом наибольшее распространение получили гомо- и сополимеры, в том числе на основе винилацетата, алкилметакрилатов и других мономеров, включая малеиновый ангидрид (МА). Сополимеры на основе МА способны замедлять образование кристаллов парафина и сдерживать их накопление, тем самым улучшая текучесть топлива при низких температурах [5]. Важным фактором, определяющим эффективность влияния присадок на низкотемпературные свойства ДТ, являются их молекулярно-массовые характеристики [3], эффективным инструментом регулирования которых является контролируемая радикальная полимеризация (КРП) или полимеризация в режиме «живых» цепей [6, 7].

В свете изложенного выше целью данного исследования являлась разработка новых методов получения эффективных депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу на основе сополимеров стеарилметакрилата (СМА) и МА, в том числе модифицированных методами полимераналогичных превращений. Выбор СМА в качестве базового мономера обусловлен тем, что

высшие алкилметакрилаты, с одной стороны, содержат в своем составе полярные карбоксильные группы, которые позволяют придать присадкам на их основе диспергирующие свойства, а с другой стороны, имеют высокое сродство к дизельному топливу, в составе которого преобладают фракции углеводородов C₁₇–C₁₈ [8, 9]. Кроме того, существует точка зрения, что наличие длинных боковых алкильных групп в присадке способствует их лучшей сокристаллизации с линейными высшими парафинами ДТ, что приводит к затруднению дальнейшего роста кристаллов и в конечном итоге благоприятно сказывается на низкотемпературных свойствах топлива [10].

Объекты и методика исследований

Дибензилтретиокарбонат и S,S'-бис-(α,α -диметилуксусная кислота)-третиокарбонат – коммерческие продукты фирмы Sigma-Aldrich, США. 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбонат синтезирован по методике [11]. Используемые в работе мономеры: СМА и МА (коммерческие реагенты фирмы Sigma-Aldrich) очищали по стандартным методикам. Динитрил азоиомаляной кислоты (ДАК), использованный в качестве радикального инициатора, перед использованием перекристаллизовывали из этанола. Физико-химические характеристики растворителей соответствовали литературным данным [12].

Синтез полистеарилметакрилата (ПСМА) и сополимеров СМА с МА проводили по следующей методике. В круглодонную колбу помещали взвешенное и предварительно рассчитанное количество СМА (в случае синтеза ПСМА) или СМА с МА (в случае проведения сополимеризации) в тетрагидрофуране (ТГФ), добавляли заранее рассчитанное количество инициатора ДАК и ОПЦ-агента. Полученную смесь разливали по приготовленным ампулам, замораживали, дегазировали, запаивали и помещали в термостат на определённое время при заданной температуре. По истечении определённого времени ампулу вынимали из термостата и высаживали содержимое в этиловый спирт. С целью очистки

полимера от остатков инициатора и мономера образцы дважды переосаждали этанолом из раствора ТГФ и сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Модификацию сополимеров СМА с МА октанолом-1 и ундекановой кислотой проводили по методике, аналогичной прописи [13]. В круглодонную двугорлую колбу помещали предварительно рассчитанное количество сополимера, толуолсульфокислоты (PTSA) и ундекановой кислоты или спирта в толуоле. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 30 часов, охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали полученную смесь этилацетатом. Органический слой промывали дистиллированной водой, 5%-м раствором NaHCO_3 , и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель выпаривали с использованием роторного испарителя.

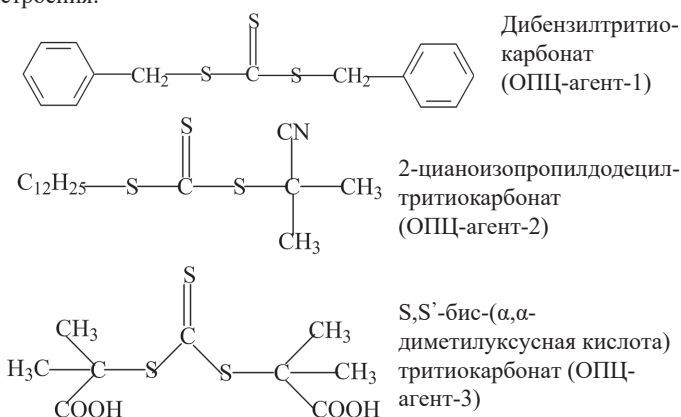
Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе Knauer (Германия) с линейной колонкой Phenomenex Phenogel-linear. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RI Детектор К-2301 и УФ-детектор с рабочей длиной волны 254 нм. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиММА. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Спектр ^1H ЯМР полимеров регистрировали в растворе CDCl_3 на спектрометре Agilent DD2 400 (США). Расшифровка и моделирование спектров проведены с использованием программы MestReNova. Регистрацию ИК-спектров синтезированных полимеров проводили на Фурье-спектрометре Infracum FT-801 (Россия).

Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива проводили на низкотемпературном анализаторе МХ-700 (ПЭ-7200И) (Россия) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066-2018 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации», ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания» и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016:2019 «Нефть и нефтепродукты природного или синтетического происхождения. Определение температуры потери текучести». Точность измерения составляла $0,5^\circ\text{C}$. Для проведения исследований по низкотемпературным свойствам дизельного топлива в присутствии синтезированных полимеров использовали экологически чистое дизельное топливо, производимое на нефтеперерабатывающем заводе ООО «ЛУКОЙЛ-Нижгород-нефтеоргсинтез», которое было отобрано с установки ЛЧ24/2000 до вовлечения пакета присадок.

Результаты и их обсуждение

Как указывалось выше, полимеры на основе СМА представляют интерес при использовании их в качестве депрессорных присадок к дизельному топливу. Нами для синтеза указанных сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками были использованы агенты обратной передачи цепи (ОПЦ) различного строения:



Использование обратной передачи цепи как метода контролируемого синтеза макромолекул обусловлено тем, что в практическом плане несомненным достоинством ОПЦ-полимеризации является тот факт, что она менее чувствительна к примесям в плане подготовки реагентов, чем «живая» ионная полимеризация и полимеризация по механизму с переносом атома [6]. Кроме того,

этот метод был успешно использован ранее для проведения гомополимеризации СМА с целью последующей блок-сополимеризации с метакриловыми мономерами для синтеза наноразмерных макромолекулярных структур [14, 15].

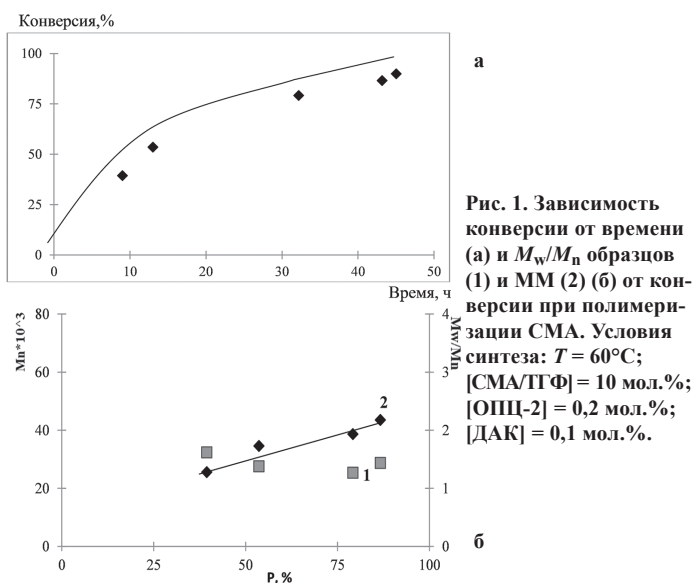
Примененные в работе мономеры (СМА и МА) в процессе синтеза образуют третичный и вторичный радикалы, соответственно. В этой связи для синтеза сополимеров СМА с МА были использованы три ОПЦ-агента различного строения, формулы которых приведены выше. Выбор указанных агентов основан на анализе известных закономерностей ОПЦ-полимеризации [16], обусловленных строением полимеризуемых мономеров и соответствующих им макрорадикалов. Один из них (агент 1) содержит в своем составе два вторичных радикала («уходящие группы»), агент ОПЦ-2 содержит один вторичный и один третичный радикал, а агент ОПЦ-3 – два третичных радикала, связанных с атомами серы.

Установлено, что полимеризация СМА в присутствии всех используемых ОПЦ-агентов протекает равномерно до высокой конверсии (табл. 1). При этом образцы ПСМА характеризуются относительно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации значениями дисперсности (M_w/M_n), которые, тем не менее, ниже, чем для их аналогов, синтезированных в отсутствие передатчиков цепи (строка 1).

Таблица 1. Синтез полимеров СМА в присутствии ОПЦ-агентов. Условия синтеза: [СМА/ТГФ] = 10 мол.%, [ДАК] = 0,1 мол.%; $T = 60^\circ\text{C}$. Концентрация инициатора и ОПЦ-агентов рассчитывалась на мономер.

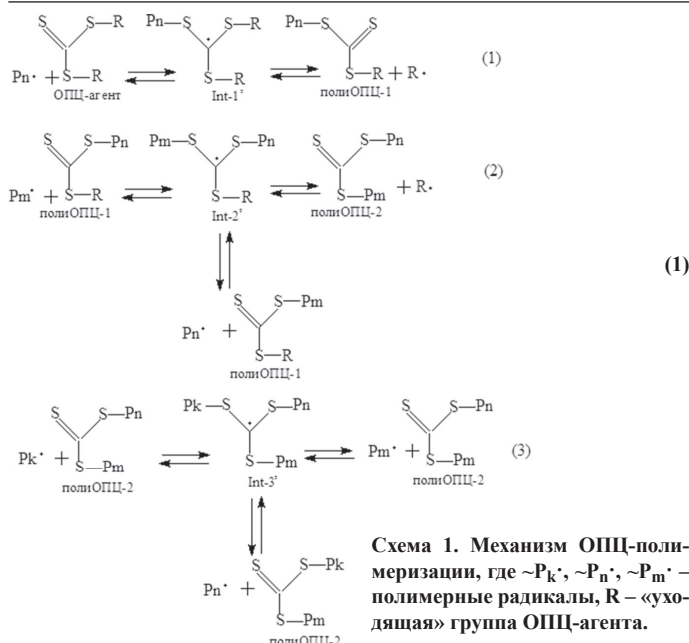
№	ОПЦ-агент, мол.%	Конверсия, %	M_n	M_w	M_w/M_n
1	–	79,4	47900	142700	3,00
2	ОПЦ-1 0,2%	82,0	44500	119000	2,58
3	ОПЦ-1 0,4%	82,4	40200	92100	2,29
4	ОПЦ-2 0,2%	79,2	38700	49400	1,27
5	ОПЦ-3 0,2%	80,0	35600	63300	1,78

Как следует из представленных данных, наименьшие значения M_w/M_n синтезированных образцов наблюдаются в случае использования агентов ОПЦ-2 и ОПЦ-3, содержащих пространственно-затрудненные третичные группы в своем составе. При этом, как и следовало ожидать, при введении всех ОПЦ-агентов наблюдается снижение молекулярной массы (ММ) полимеров. Установлено, что кривые молекулярно-массового распределения (ММР) унимодальны, мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом конверсии. Увеличение концентрации ОПЦ-агента способствует дальнейшему снижению ММ полимера (строки 2 и 3, табл. 1), однако лишь незначительно скажется на значениях дисперсности синтезированных образцов.



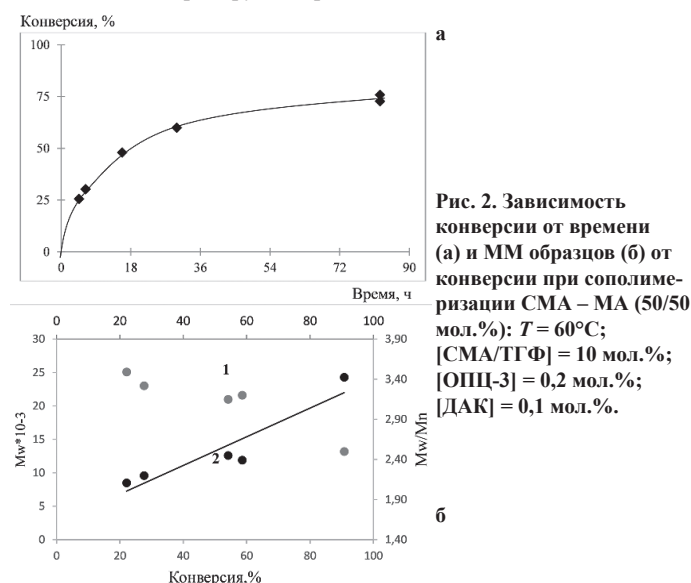
**Рис. 1. Зависимость конверсии от времени (а) и M_w/M_n образцов (1) и ММ (2) (б) от конверсии при полимеризации СМА. Условия синтеза: $T = 60^\circ\text{C}$; [СМА/ТГФ] = 10 мол.%; [ОПЦ-2] = 0,2 мол.%; [ДАК] = 0,1 мол.%.
а**

На примере полимеризации СМА в присутствии агента ОПЦ-2, в случае применения которого дисперсность имеет наиболее низкие значения, установлено, что полимеризация протекает равномерно, до глубоких конверсий (рис. 1а). Зависимость ММ образцов от конверсии близка к линейной (рис. 1б), а дисперсность ПСМА снижается с ростом степени превращения мономера, что характерно для процессов ОПЦ-полимеризации [17]:



Исследование зависимости молекулярно-массовых характеристик сополимеров СМА с МА, синтезируемых в присутствии агента ОПЦ-2 и выделенных на конверсии 60–70%, от состава мономерной смеси свидетельствует о том, что значения дисперсности изменяются в интервале от 1,64 до 2,0 в зависимости от состава мономерной смеси и снижаются с ростом конверсии.

Аналогичные закономерности характерны и для сополимеризации СМА с МА в присутствии другого агента передачи цепи – ОПЦ-3 (рис. 2). Процесс полимеризации протекает равномерно до высокой конверсии, зависимость ММ образцов с увеличением конверсии близка к линейной, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме [6].



Дисперсность образцов сополимера СМА-МА снижается с ростом конверсии, при этом значения M_w/M_n достаточно высокие для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей [16, 17]. Причем сравнительный анализ дисперсности гомополимера СМА и его сополимера с МА свидетельствует о том, что введение звеньев ангидрида приводит к уменьшению конверсии и росту дисперсности синтезированных образцов, которая, как указывалось выше, снижается с ростом степени превращения мономеров в полимер (рис. 2б).

Полученные сополимеры СМА-МА были охарактеризованы спектральными методами. Так, исследование методом ИК-спектроскопии показало наличие характеристических полос в области 1784 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям сложного эфира, а также появление полос поглощения ангидридной группы в области 1857 см^{-1} . Количественный состав синтезированных сополимеров был установлен с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии по анализу интенсивности сигналов, соответствующих химическим сдвигам характеристических протонов СМА и МА:

3,6–3,8 ppm ($-\text{OCH}_2-$) метиленовых протонов звеньев СМА и 2,6–3,0 ppm от метиновых протонов малеинового ангидрида, соответственно (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость состава некоторых сополимеров СМА-МА от состава мономерной смеси. Условия синтеза сополимеров аналогичны приведенным на рис. 2.

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. %		Соотношение звеньев в сополимере, мол. %		Конверсия сополимера, %
СМА	МА	СМА	МА	
50	50	64	36	69
70	30	67	33	63

Синтезированные полимеры СМА были апробированы в качестве присадок к дизельному топливу. Установлено, что введение полимерных присадок в гидроочищенное ДТ способствует незначительному улучшению его низкотемпературных свойств. Так, при введении в ДТ присадки на основе ПСМА температура застывания снижается с минус 14 до минус 16°C , т.е. депрессорный эффект для температуры застывания (разница между температурой застывания топлива без присадки и в её присутствии) составляет 2°C . При использовании в качестве присадок сополимеров СМА-МА установлено, что они обладают несколько большим депрессорным эффектом (табл. 3). В частности, сополимер, содержащий 33 мол.% МА, снижает температуру помутнения ДТ от минус 8,0 до минус $14,3^\circ\text{C}$. При этом предельная температура фильтруемости топлива снижается от минус 9,2 до минус 15°C . В свою очередь температура застывания дизельного топлива также существенно понижается.

Таблица 3. Зависимость депрессорного эффекта для низкотемпературных свойств дизельного топлива от состава сополимера СМА-МА, синтезированного в присутствии агента ОПЦ-2. Концентрация вовлекаемых присадок (сополимеров) 1600 ppm.

Состав сополимера СМА:МА	M_n	M_w/M_n	Депрессорный эффект, градусы $^\circ$		
			$T_{\text{помутнения}}$	$T_{\text{застывания}}$	$T_{\text{предельной фильтруемости}}$
ПСМА (100:0)	20900	1,95	0,4	2,0	0
61:39	21000	2,02	5,0	5,3	3,5
67:33	24100	1,80	6,3	8,0	5,8

Одной из важнейших особенностей сополимеров на основе МА является возможность их модификации за счет внедрения в макромолекулы звеньев различной природы: фрагментов спиртов, аминов и т.п. [5]. В частности, известно, что высокой депрессорной активностью обладают производные сополимеров МА, содержащие длинные боковые цепи (C_{16} и более). Длинные алкильные фрагменты модифицированного сополимера на основе МА, содержащие полярные карбоксильные группы в своем составе, могут входить в структуру кристаллической упаковки парафинового зародыша, при этом полярные фрагменты способны формировать своеобразный барьер, препятствующий слипанию слоёв парафина и последующей кристаллизации [18], и тем самым могут снижать значения температур застывания и предельной фильтруемости топлива.

В этой связи нами была проведена модификация полученных сополимеров СМА-МА ундекановой кислотой и октанолом-1 и исследовано влияние модифицированных продуктов на низкотемпературные свойства ДТ.

Модификация сополимера СМА-МА ундекановой кислотой проведена согласно схеме 2, приведенной ниже.

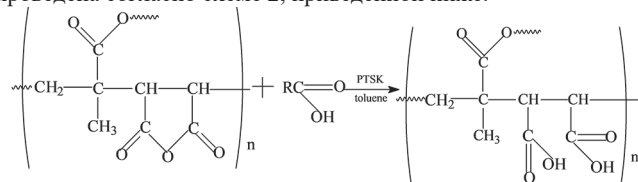


Схема 2. Модификация сополимера СМА-МА кислотой.

Структура синтезированного продукта охарактеризована методом ^1H ЯМР-спектроскопии. При сравнении спектров ^1H ЯМР установлено, что в области 11,3 ppm наблюдается характерный пик, соответствующий карбоксильной группе, тогда как сигнал в области 2,6–3,0 ppm, характерный для малеинового ангидрида, отсутствует, что свидетельствует о протекании реакции раскрытия цикла МА.

Сравнительный анализ низкотемпературных свойств ДТ в присутствии исследуемых сополимеров СМА-МА, в том числе модифицированных ундекановой кислотой (табл. 4), указывает

на то, что модифицированный и немодифицированный сополимеры оказывают практически одинаковое влияние на низкотемпературные показатели гидроочищенного ДТ. Температура застывания дизельного топлива понижается на 7–8°C по сравнению с топливом без добавок. Эффект от проведенной модификации сополимера составляет менее 2°C.

Таблица 4. Низкотемпературные свойства ДТ в присутствии сополимеров СМА-МА. Концентрация вовлекаемой присадки 1600 ppm.

Состав полимерной присадки	ММ присадки/ M_w/M_n	Низкотемпературные свойства ДТ		
		$T_{\text{помутнения, } ^\circ\text{C}}$	$T_{\text{застывания, } ^\circ\text{C}}$	$T_{\text{пред. фильтр., } ^\circ\text{C}}$
ДТ	–	минус 8,4	минус 14,5	минус 9,9
ДТ + сополимер СМА-МА	15200/1,71	минус 13,8	минус 21,4	минус 14,4
ДТ + присадка СМА-МА, модифицированная ундекановой к-той	11600/1,42	минус 13,7	минус 22,3	минус 14,6
ДТ + присадка СМА-МА, модифицированная октанолом-1	15600/1,87	минус 15,0	минус 33,1	минус 15,7

Модификация сополимера СМА с МА октанолом-1 проведена по методике, аналогичной описанной в прописи [13], схема 3:

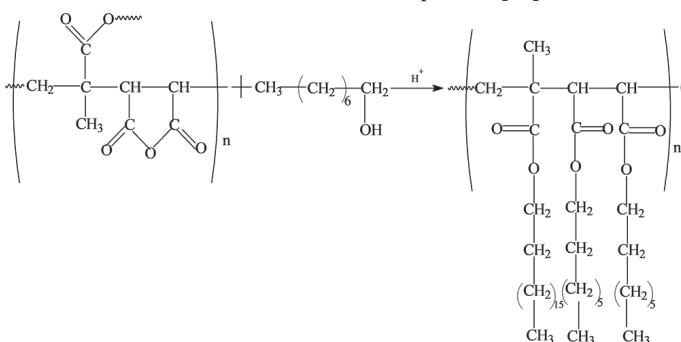


Схема 3. Модификация сополимера СМА-МА октанолом-1.

Протекание реакции спирта с ангидридной группой в сополимере, приводящее к раскрытию цикла, как и в случае описанной выше модификации ундекановой кислотой, подтверждено анализом продукта реакции (3) методом ^1H ЯМР-спектроскопии. По интегральным интенсивностям сигналов, соответствующих суммарному содержанию метиленовых протонов при атоме кислорода в сложнэфирных группах СМА и модифицированных звеньев октанолом-1 (область 3,8–4,1 ppm), а также на основании интенсивности сигнала в области 1,27 ppm, суммарно относящегося к оставшимся метиленовым группам СМА и октанола-1 эфирных фрагментов и метиленовым звеньям СМА основной цепи сополимера, установлено, что модификация сополимера СМА-МА составила 25%.

Исследовано влияние полученного модифицированного продукта на низкотемпературные показатели ДТ и установлено, что модифицированный октанолом-1 сополимер значительно улучшает низкотемпературные свойства топлива (табл. 4). Депрессорный эффект для температуры застывания составляет 19°C. Вероятно, данный эффект связан с изменением структуры сополимера. В частности, длинные октильные фрагменты в модифицированном сополимере СМА-МА способны создавать стерические препятствия для слипания парафинов, тем самым понижая температуру застывания ДТ. Одновременно модифицированные октанолом-1 сополимеры значительно снижают температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости топлива, что имеет важное практическое значение.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что метод обратной передачи цепи перспективен в плане синтеза сополимеров СМА с МА с высокой конверсией. На примере 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбоната и S,S' -бис-(α,α -диметилуксусная кислота)третиокарбоната показано, что ОПЦ-агенты, содержащие третичные радикалы, связанные с серосодержащим мостиком, наиболее эффективны в плане синтеза сополимеров

СМА-МА. Оценено влияние синтезированных полимеров на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива и выявлено, что сополимеры СМА с МА обладают лучшим депрессорным эффектом по сравнению с гомополимерами СМА. С целью повышения эффективности влияния синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства топлива проведена их модификация ундекановой кислотой и октанолом-1. Установлено, что модифицированный октанолом-1 сополимер СМА с МА обладает высоким депрессорным эффектом, значительно снижая значения температур помутнения и замерзания, а также температуры предельной фильтруемости дизельного топлива. В частности, модифицированная присадка позволяет снижать температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива от минус 14,5°C до минус 33,1°C. В этой связи она может представлять интерес в плане практического применения в качестве депрессорной присадки и перспективной альтернативы используемому в настоящее время импортным товарным депрессорно-диспергирующим присадкам к гидроочищенному дизельному топливу.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

Благодарности. Авторы признательны д.х.н. Зайцеву С.Д. за предоставление методики синтеза 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбоната.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Литература

- James G. Speight. Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2019. 578 p.
- Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2018. Т. 60. №5. С.384–401. <https://doi.org/10.1134/S2308112018050061>.
- Гришин Д.Ф. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. №5. С. 489–502. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050094>.
- Данилов А.М. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. №3. С. 179–189. <https://doi.org/10.7868/S0028242115030028>.
- Chen F., Liu J., Yang T., Yin S., Su B., Xie M., Dai B., Han S., Xue Y. // Fuel. 2020. V. 268. N 10. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117392>.
- Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Успехи химии. 2021. Т. 90. №2. С. 231–264. <https://doi.org/10.1070/RCR4964>.
- Yin-Ning Zhou, Jin-Jin Li, Tian-Tian Wang, Yi-Yang Wu, Zheng-Hong Luo // Progress in Polymer Science. 2022. V.130. N 101555. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101555>.
- Зинина Н.Д., Шеянова А.В., Фаерман В.И., Гришин Д.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2015. №10. С. 14–19.
- Иванова Л.В., Оганесян А.Н., Сорокина А.С., Буров Е.А., Кошелев В.Н. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 67. №8. С. 61–67. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-67-8-61>.
- Сивохин А.П., Казанцев О.А., Ширшин К.В., Арифиллин И.Р., Мойкин А.А., Луконин В.П. // Пластические массы. 2015. №11–12. С. 13–16.
- Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Tang S.H. // Macromolecules. V. 40. N13. P. 4446–4455. doi:10.1021/ma062919u.
- Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1973. 560 p.
- Sruthi H., Dalimba U.K., Hegde P., Manjunatha M.G., Nandakumar V. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. N9. P. 1126–1136. <https://doi.org/10.1134/S0965544122090146>.
- Pei Y., Sugita O.R., Thurairajah L., Lowe A.B. // RSC Advances. 2015. V. 5. N 23. P. 17636–17646. DOI: 10.1039/c5ra00274e.
- György C., Hunter S.J., Girou C., Derry M.J., Armes S.P. // Polym. Chem. 2020. V.11 N 28. P. 4579–4590. DOI: 10.1039/d0py00562b.
- RAFT polymerization. Methods, synthesis and applications. Moad G., Rizzardo E. (Eds.). V. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. 1240 p.
- Sébastien Perrier // Macromolecules. 2017. V. 50. N19. P. 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- Буров Е.А., Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Санджиева Д.А., Саркисов С.А., Джусубалиева Ц.О. // Химия и технология топлив и масел. 2021. №1 (623). С. 11–16. <https://doi.org/10.1007/s10553-021-01223-0>.

Полиазометины на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и ароматических диальдегидов

Polyazomethines based on 3,3'-diaminodiphenylsulphone and aromatic dialdehydes

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.А. КЯРОВ², А.Х. МАЛАМАТОВ³

T.A. BORUKAEV¹, A.A. KYAROV², A.KH. MALAMATOV³

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

² Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

³ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

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

² Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

³ Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона и ароматических диальдегидов в растворе получены новые полиазометины. Найдены оптимальные условия синтеза полимеров и подтверждены строение, полученных структур. Показано, что синтезированные полимеры обладают достаточной технологичностью, они хорошо растворяются в органических растворителях и плавятся. Обнаружено, что синтезированные полиазометины являются термостойкими полимерами, а процесс их деструкции протекает в одну стадию. Установлено, что полученные полиазометины в процессе плавления проявляют термотропные жидкокристаллические свойства.

Ключевые слова: полиазометины, 3,3'-диаминодифенилсульфон, ароматические диальдегиды, синтез, свойства.

New polyazomethines were obtained by low-temperature polycondensation of 3,3'-diaminodiphenylsulfone and aromatic dialdehydes in solution. The optimal conditions for the synthesis of polymers were found and the structure of the resulting structures was confirmed. It is shown that the synthesized polymers have sufficient manufacturability; they dissolve well in organic solvents and melt. It was found that the synthesized polyazomethines are heat-resistant polymers, and the process of their degradation proceeds in one stage. It has been established that the obtained polyazomethines exhibit thermo tropic liquid-crystal properties during melting.

Keywords: polyazomethines, 3,3'-diaminodiphenylsulfone, aromatic dialdehydes, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-39-42

Введение

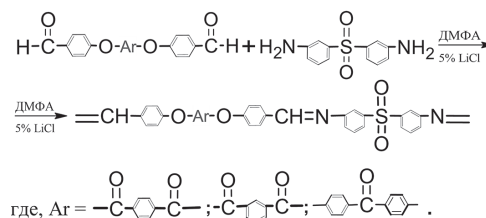
Полимерные азометины (ПАМ), макромолекулы которых содержат в основной цепи сопряженные системы, обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что отличает их от других полимеров. В частности, данные полимеры могут быть использованы в электронике в качестве полупроводниковых материалов [1], в различных устройствах и индикаторах: светодиодах, лазеры, фотоэлементы, транзисторы и т.д. [2–4]. Кроме того, известно использование композитных материалов на основе ПАМ и различных добавок. Причем в зависимости от природы добавки можно получить полимерные композитные материалы, в которых можно создавать определенные структуры, позволяющие формировать квантовые точки в материалах и придавать материалам проводимость [5, 6]. Такие материалы могут быть использованы в различных измерительных устройствах [7].

Среди существующих методов синтеза ПАМ, наиболее используемым является поликонденсация диаминов с диальдегидами [8]. При этом следует отметить, что, используя различные структуры исходных диаминов и диальдегидов, можно получить ПАМ с определенными физико-химическими свойствами [9]. В частности, чтобы улучшить технологичность ПАМ можно использовать диамины и дикарбонильные соединения, имеющие в своей химической структуре различные группировки типа –O–, –S–, –O–Si–O– и другие, которые существенно могут снизить жесткость макромолекул полимеров [10], что в итоге отражается на свойствах конечного материала. Настоящая работа посвящена синтезу новых ПАМ низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с различными ароматическими диальдегидами: 4,4'-диформилдифенокситере-(изо)фталат; 4,4'-

диформилдифеноксифенофенон, а также исследованию свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Использованные в работе ароматические диальдегиды: 4,4'-диформилдифеноксифенофенон, 4,4'-диформилдифеноксифенофенон, 4,4'-диформилдифеноксифенофенон, получали по методике [11]. Полимеры синтезировали низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с соответствующими диальдегидами в растворе диметилформамида (ДМФА) с содержанием 5% LiCl и токе инертного газа. Схему реакции поликонденсации диамина и диальдегидов можно представить следующим образом:



Приведенную вязкость синтезированных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелюде при температуре 25 °С с использованием раствора, приготовленного растворением в 10 мл хлороформа 0,05 г полимера.

Строение полученных ПАМ подтверждали методом ИК-спектроскопии, для чего использовали спектрометр «SHIMADZU» в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы для исследований представляли собой таблетки, полученные смешением полимеров с KBr и последующим прессованием смеси.

Рентгенофазовый анализ полученных ПАМ проводили с использованием прибора ДРОН-6. Для исследования использовали образцы в виде порошка. Прибор позволял получать рентгенограммы синтезированных полимеров.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы полученных ПАМ проводили на дериватографе TGA 400 фирмы Perkin Elmer (Голландия) в динамическом режиме нагревания. Нагревание образцов осуществляли от 25 до 800°C на воздухе. Навеска образца составляла 10⁻⁵ кг, скорость нагрева 2,5 град/мин.

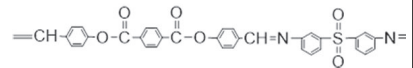
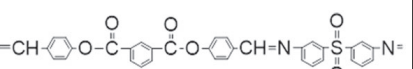
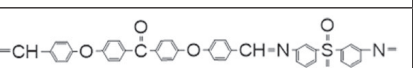
Фазовые переходы изучали на приборе DSC 400 фирмы Perkin Elmer (Голландия), а также с помощью поляризационного микроскопа NAGEMA PHMK 05 с температурной приставкой Boetius 82/7016 (Германия). При исследовании полимеров с помощью ДСК образцы были нагреты и охлаждены со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа.

Результаты и их обсуждение

Полученные в работе ПАМ представляли собой окрашенные в светло-желтый цвет и хорошо растворимые в органических растворителях порошки. Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Химическое строение повторяющихся звеньев синтезированных полимеров было подтверждено с помощью ИК спектроскопии (рис. 1, пример), качественного рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Так, анализ ИК спектра ПАМ на основе 3,3'-дифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (рис. 1) показывает присутствие характерных полос поглощения для различных групп в области, см⁻¹: 1630–1680 (–CH=N–); 1730–1750 (–C(O)O–); 1480–1500 – ароматические ядра и 1315–1335 (–SO₂–). Использование 4,4'-диформилдифеноксидифталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона не приводило к существенному изменению характера спектров ПАМ.

Таблица 1. Строение и некоторые свойства полиазометиннов.

№ п/п	Полимер	$\Pi_{\text{пр}}^*$, дл/г	$T_{\text{пл}}$, °C
ПАМ-1		0,31	192–210
ПАМ-2		0,32	181–200
ПАМ-3		0,33	179–194

Примечание: выход полимеров количественный ~90%.

Следует отметить, что помимо наличия характеристических частот, свойственных элементам структуры и обусловленных строением исходных мономеров, общим для всех исследуемых полимеров является наличие полос, характерных для концевых карбонильных групп (полоса 1660–1700 см⁻¹), в то время как частоты, характерные для амминных групп, не обнаружены. Если учесть, что при реакции применялись строго эквимолекулярные количества компонентов, то, по-видимому, уменьшение активности функциональных групп по мере роста макромолекулы, если оно имеет место, более характерно для карбонильной группы.

Для получения высокомолекулярных ПАМ в работе нами были исследовано влияние различных факторов: концентрации мономеров, температуры, продолжительности процесса, на выход и молекулярную массу полимера. Как показали исследования, оптимальными условиями синтеза ПАМ являются: суммарная концентрация мономеров – 0,8 моль/л; температура реакционной среды – 20°C и продолжительность поликонденсации – 18 ч. Именно при этих условиях получают полимеры с наибольшими значениями приведенной вязкости и количественными выходами.

Рентгеноструктурный анализ, синтезированных ПАМ показал, что они представляют собой частично-кристаллические полимеры (рис. 2, пример). Частично-кристаллическими полимерами являются и другие синтезированные нами ПАМ. Очевидно, образование кристаллических фаз в полимерах происходит в результате наличия сильного межмолекулярного взаимодействия, а также жестких фрагментов в цепи макромолекулы ПАМ. При этом жесткость цепи и симметричность фрагментов макромолекул ПАМ будут благоприятствовать возникновению большого числа контактов между цепями и, следовательно, повысят интенсивность взаимодействия между определенными группами атомов [12]. В частности, такое активное взаимодействие возможно за счет полярных –CH=N–, –C(O)O– и –SO₂– групп, которые имеются в полученных макромолекулах ПАМ в достаточном количестве.

Степень кристалличности ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диформилдифеноксидифталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона составляла около 35%, 30% и 28%, соответственно.

Как было сказано выше, большинство известных ПАМ являются труднорастворимыми или нерастворимыми неплавкими веществами. Синтезированные нами ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диформилдифенокситерефталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона оказались плавкими, и представляло интерес изучение их поведения при изменении температуры: фазовые переходы и термостойкость. Кроме того, было интересно выяснить влияние строения исходных ароматических диальдегидов на температурные характеристики конечного полимера – ПАМ.

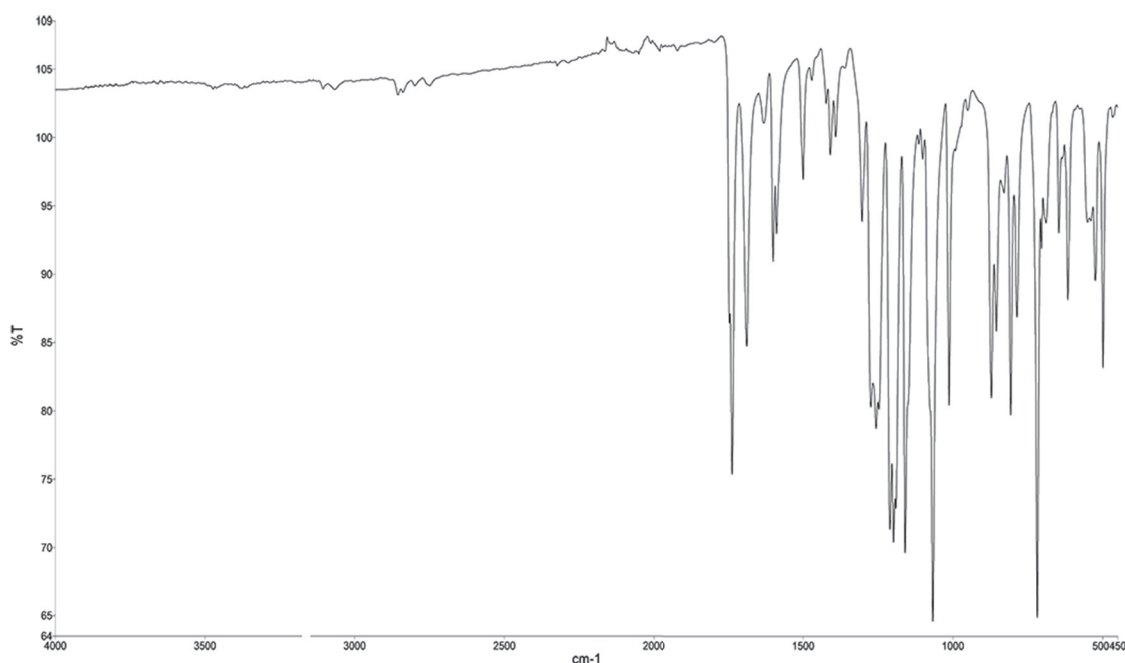


Рис. 1. ИК-спектр ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата.

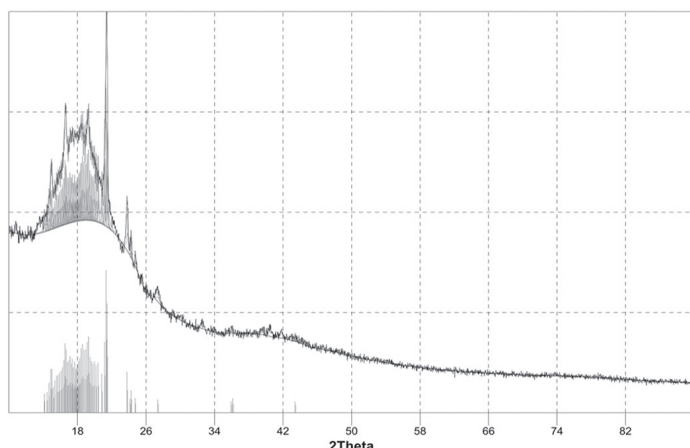


Рис. 2. Рентгенограмма ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров показал, что синтезированные ПАМ обладают достаточной термостойкостью. Результаты сравнительного ТГА, полученных полимеров приведены в табл. 2. Анализ данных ТГА синтезированных полимеров показывает, что термическая устойчивость возрастает в ряду ПАМ-3 → ПАМ-2 → ПАМ-1, т.е. максимальную термостойкость имеет ПАМ-1, полученный на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата. При этом интенсивные потери массы от 5% и более у ПАМ-1 происходят при температуре выше 335°C, тогда как для остальных полимеров интенсивные потери массы наблюдали при температуре 280°C и выше. При этом следует отметить, что все полимеры имели достаточно несложный процесс разложения, протекающий в одну стадию. Можно отметить, что поведение всех полимеров при нагреве и охлаждении идентично. Природа разложения синтезированных полимеров объясняется; в первую очередь, разрушением азометиновой связи ($-\text{HC}=\text{N}-$), сложноэфирных ($-\text{OC}(\text{O})-$) и простых эфирных связей с образованием конечных продуктов [13]. Однако такие недостатки синтезированных ПАМ-2 и ПАМ-3, как низкая термическая и термоокислительная стойкость, компенсируются их улучшенной технологичностью.

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа полиазометиннов.

Полимеры	Температура потери массы, °C			
	2%	5%	10%	50%
ПАМ-1	310	335	350	515
ПАМ-2	255	295	335	500
ПАМ-3	240	280	315	495

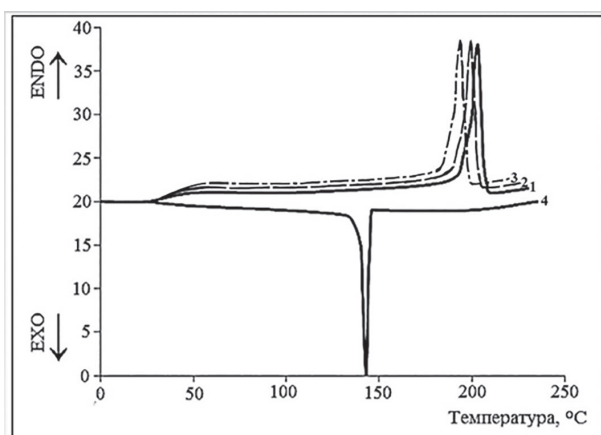


Рис. 3. Кривые ДСК ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (1-нагрев, 4-охлаждение), 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (2), 4,4'-диформилдифеноксибензофенона (3).

Для обнаружения существования фазовых переходов в ПАМ метрии (ДСК). Исследуемые полимеры были нагреты и охлаждены со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа (рис. 3). Как видно из рисунка, ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефта-

лата при нагревании начинал плавиться при температуре 195°C (рис. 3, кривая 1). При этом эндотермический эффект имел максимум при температуре 200°C. Наблюдаемый переход на термограмме ДСК обусловлен плавлением кристаллической фазы и образованием полимерного расплава.

При охлаждении ПАМ-1 на термограмме ДСК (рис. 3, кривая 4) появляется экзотермический эффект с минимумом при 143°C, который соответствует температуре кристаллизации полимера. Для остальных полимеров обнаружено, что температурные переходы, соответствующие плавлению, находятся ниже, чем у ПАМ-1 (рис. 3, кривые 2, 3). Снижение температуры плавления ПАМ-2, ПАМ-3 обусловлено строением макромолекул полимеров. В частности, в отличие от ПАМ-1, в ПАМ-2 имеются 1,3- связи в ароматическом кольце, а в ПАМ-2 – простые эфирные связи. Все эти моменты способствуют увеличению гибкости макромолекул ПАМ.

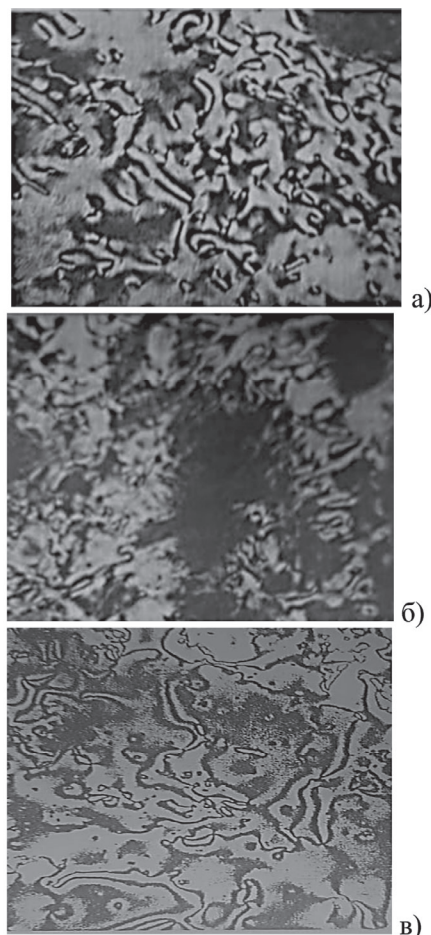


Рис. 4. Микрофотографии полиазометиннов, полученные с помощью поляризационного микроскопа: а – ПАМ-1 (204°C); б – ПАМ-2 (190°C); в – ПАМ-3 (185°C) (6,3-кратное увеличение, 15 мм фокусное расстояние).

Следует отметить, что кристаллические фазы синтезированных ПАМ при нагревании плавилась с образованием расплава, обладающего оптической анизотропией. Такое поведение полученных ПАМ в расплаве обусловлено тем, что жесткая и полярная азометиновая связь способствует ориентации фрагментов макромолекулы полимера вдоль цепи. Кроме того, синтезированные ПАМ содержат ароматические фрагменты. Наличие таких фрагментов в цепи макромолекул ПАМ также будет способствовать образованию расплава, обладающего оптической анизотропией [14].

При наблюдении синтезированных ПАМ в поляризационном микроскопе обнаружено, что полимеры плавилась при температурах, соответствующих термограммам ДСК, проявляя оптическую анизотропию (рис. 4, а, б, в). Такое поведение синтезированных ПАМ обусловлено тем, что макромолекулы полимеров состоят из жестких фрагментов, которые связаны между собой шарнирными группами. Кроме того, как отмечалась выше, азометиновая $-\text{CH}=\text{N}-$ связь, обладая определенной жесткостью и по-

лярностью, способствует ориентации макромолекулы полимера. В свою очередь, такая структура макромолекулы и возможная ее ориентация сказываются на пространственном расположении макромолекулы, межмолекулярных взаимодействиях и в целом на образовании определенных упорядоченных структур.

Заключение

Таким образом, низкотемпературной поликонденсацией получены новые частично-кристаллические ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и диальдегидов различного строения (4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диформилдифеноксизофталата, 4,4'-диформилдифеноксифенона), которые обладают хорошей термостойкостью и технологичностью. При этом, полученные ПАМ в процессе плавления переходят в мезоморфное состояние, проявляя оптическую анизотропию.

Литература

1. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники. Обзор. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т.38. вып. 10. С. 1153–1194.
2. Itabashi A., Fukushima M., Murata H. Multi-Layer Polymer Light-Emitting Prepared by Vapor Deposition Polymerization of Polyazomethine Thin Film // J. Appl. Phys. 2008. Vol.47, №2. P. 1271–1278.
3. Wang L., Qiu W., Liu W. A sensitive Schiff-base fluorescent indicator for the detection of Zn^{2+} // Inorg. Chem. Commun. 2010. Vol. 13. P. 1122–1127.
4. Junjie Li., Chunhua Lai., Xiongzi Xiang, Wang L. Synthesis and characterization of poly-Schiff bases with a donor-acceptor structure containing thiophene units as thermoelectric materials // J. of Mater. Chem. C. 2015. Issue II. 3. P. 2693–2701.
5. Chen L., Chen Z., Huang Li.W., Li X., Liu X. Dynamic imine chemistry assisted reaction induced hetero-epitaxial crystallization: Novel approach towards aromatic polymer/CNT nanohybrid shish-kebabs and related hybrid crystalline structures // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 1739–1745.
6. Gou P., Kraut N.D., Feigel I.M., Star A. Rigid versus Flexible Ligands on Carbon Nanotubes for the Enhanced Sensitivity of Cobalt Ions // Macromolecules. 2013. Vol.46. P. 1376–1383.
7. Pethe G.B., Yaul A.R., Devhade J.B., Aswar A.S. Synthesis and Characterization of Some Chelate Polymers of poly-Schiff base Ligand // Der Pharma Chemica. 2010. Vol.2, №3. P. 301–308.
8. Овдеенко В.Н., Сыромятников В.Г., Колендо А.Ю. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т.3. №1. С. 6–31.
9. Ravikumar L., Saravanam R. Synthesis of Soluble, Curable, and Thermally Stable Aromatic Polyamides Bearing Thiourea and Pendant 4-Pyridylformylimino Groups // Int. J. Polym. Mater. 2012. Vol. 61. №13. P. 1050–1064.
10. Racles C., Cozan V., Sajo I. Influence of Chemical Structure on Processing and Thermotropic Properties of Poly(siloxane-azomethine)s // High Perform. Polym. 2007. Vol.19. P. 541–552.
11. Zalova T.V., Borukaev T.A. Polyazomethine-esters based on new aromatic dialdehydes // J. of the Balkan Tribological Association. 2010. Vol.16. №2. P. 279–283.
12. Шибаев В.П., Бобровский А.Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т.86. №11. С. 1024–1072.
13. Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Ильина О. В., Хахинов В. В. Синтез и исследование ароматических полииминоэфиров // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2020. Вып. 1. С. 4–10.
14. Bhowmik P.K., Han H., Nedeltchev A.K., Mandal H.D., Jimenez-Hernandez J.A., McGannon P.M., Lopez L., Kang S-W., Kumar S. Synthesis and characterization of thermotropic liquid-crystalline properties of azomethine dimmers // Lig. Cryst. 2009. Vol.36. №12. P. 1389–1399.

Оценка влияния оксидов титана, алюминия и кремния на синтез и свойства сополиамидов

Evaluation of the titanium, aluminum and silicon oxides effect on the copolyamides synthesis and their properties

A.P. ШЕКАЕВА, Р.Р. СПИРИДОНОВА, А.Н. ФЕДОРЧУК

A.R. SHEKAEVA, R.R. SPIRIDONOVA, A.N. FEDORCHUK

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

Kazan National Research Technological University

alishek98@mail.ru

В работе исследовано влияние неорганических добавок на процесс анионной (со)полимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом и на свойства синтезированных образцов. В качестве неорганических добавок использовались оксид алюминия, диоксид титана и диоксид кремния. Показано, что введение добавок в концентрации 1 мол. % на стадии синтеза сополикапроамида способствует снижению скорости анионной (со)полимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом. Также изучено влияние выбранных добавок на комплекс физико-механических, термических и эксплуатационных свойств. Установлено, что использование неорганических добавок в концентрации 1 мол.% на стадии синтеза способствует повышению температур деструкции по сравнению с немодифицированными образцами. Было выявлено, что введение оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния приводит к увеличению физико-механических показателей и твердости по Шору, уменьшению водопоглощения и масло-, бензостойкости.

Ключевые слова: ϵ -капролактam, ω -додекалактид, диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия, сополиамид

The effect of inorganic additives on the ϵ -caprolactam with ω -dodecalactam anionic (co)polymerization process and on the properties of synthesized samples is investigated. Aluminum oxide, titanium dioxide and silicon dioxide were used as inorganic additives. It is shown that the introduction of additives at a 1 mol.% concentration at the stage of copolycaproamide synthesis contributes to a decrease in the ϵ -caprolactam with ω -dodecalactam anionic (co)polymerization rate. The influence of the selected additives on the physico-mechanical, thermal and operational properties complex has also been studied. It was found that the use of inorganic additives at a 1 mol.% concentration at the synthesis stage contributes to an increase in destruction temperatures compared to unmodified samples. It was found that the introduction of aluminum oxide, titanium dioxide and silicon dioxide leads to an increase in physical and mechanical parameters and Shore hardness, a decrease in water absorption and oil and gasoline resistance.

Keywords: ϵ -caprolactam, ω -dodecalactam, silicon dioxide, titanium dioxide, aluminum oxide, copolyamide

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-43-46

Введение

Одним из важных представителей конструкционных материалов является поликапроамид, объем производства которого составляет около 60% от всех производимых в мире полиамидов. Однако ему присущ ряд недостатков: низкие значения термической стабильности, а также большое водопоглощение, не позволяющее эксплуатировать изделия из поликапроамида в средах с повышенной влажностью. По этой причине на сегодняшний день в химии полимеров наиболее актуальными являются работы, направленные на улучшение свойств и характеристик этих полимеров.

Сополимеризация является одним из наиболее доступных и эффективных способов модификации физико-механических свойств полимеров и тем самым расширения номенклатуры полимерных материалов [1]. Модифицировать свойства поликапроамида можно проведением сополимеризации ϵ -капролактама с лактамами, имеющими другой размер цикла. Размер лактамного цикла определяет не только его напряженность и способность взаимодействовать с кислой или основной частью каталитической системы, но и структуру и свойства полиамидов [2]. Сополимеризацией ϵ -капролактама с ω -додекалактидом можно получить полиамид, который гипотетически может характеризоваться лучшими физическими и механическими свойствами по сравнению с соответствующими гомополимерами. В диссертационной работе [2] было показано, что сополимеризацией ϵ -капролактама с ω -додекалактидом можно получить полиамид, обладающий улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, механических и адгезионных, а также термо- и водостойкостью.

Синтезированные сополимеры имеют более низкие температуры плавления и способны перерабатываться из расплава при меньших температурах по сравнению с поликапроамидом. Однако при таком синтезе образуется много дефектных зон, и образцы получаются неоднородными по линейным размерам. Повысить однородность надмолекулярной структуры полимера можно, используя гетерогенные зародышеобразователи, которые должны представлять собой мелкодисперсные неорганические соединения. Ввод в систему искусственных зародышеобразователей позволяет управлять процессом кристаллизации. Применение искусственных зародышеобразователей обеспечивает ускоренное образование надмолекулярной структуры, повышение ее однородности и стабильности. В качестве таких зародышеобразователей были использованы оксид алюминия, диоксид кремния и диоксид титана.

Наиболее широко используемым способом получения (со)полимеров ϵ -капролактама является анионная полимеризация соответствующих мономеров. Однако анионная полимеризация чувствительна к любым примесям. Введение в полимеризационную массу неорганических добавок может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на сам процесс полимеризации.

Цель работы – оценить влияние оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида титана на скорость анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом и свойства синтезированных образцов.

Экспериментальная часть

Для синтеза сополимеров были использованы ϵ -капролактam (ПАО «КуйбышевАзот», ГОСТ 7850-2013 Капролактam. Техн-

ческие условия) и ω -додекалактама (Sigma Aldrich, каталожный номер A94654). В качестве катализатора в работе использовался Bruggolen C10 (Bruggemann), в качестве активатора – промышленный активатор Bruggolen C20P (Bruggemann). В качестве добавок были использованы диоксид кремния марки «АЭРОСИЛ-300» (Evonik, удельная поверхность частиц 300 м²/г), диоксид титана (ОАО «Химпром», удельная поверхность частиц 12,5–15 м²/г) и оксид алюминия марки ОА90С (Sigma Aldrich, каталожный номер 1.01097, удельная поверхность частиц 150–180 м²/г). В качестве растворителей в работе использовались ацетон (АО «ЭКОС-1», ТУ 2633-018-44493179-98), гексан (АО «ЭКОС-1», ТУ 2631-158-44493179-13), хлороформ (АО «ЭКОС-1», ТУ 2631-066-44493179-01). Все растворители перед применением очищались при помощи перегонки [3].

Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекалактамом осуществлялась в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, в токе аргона. Сначала расчетное количество ϵ -капролактама, ω -додекалактама, добавок и катализатора расплавляли при температуре 180°C, после чего при постоянном перемешивании поднимали температуру до 200°C и добавляли расчетное количество активатора. Для построения кинетических кривых через определенные промежутки времени из реакционной среды отбирали пробы, которые затем очищали от непрореагировавших мономеров экстракцией в хлороформе в аппарате Сокслета. Остаток сушили при комнатной температуре до постоянного веса.

Термо- и дериватограммы образцов снимались на приборе STA 6000 (PerkinElmer, США) с учетом релаксационного характера при скорости нагревания 3°C/мин от 30 до 500°C.

Определение физико-механических характеристик образцов проводили на разрывной машине Inspectmini 3N (Hegewald & Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH, Германия) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Образцы типа 1А для испытания вырубали штампом из листов, полученных методом прессования. При определении модуля упругости образцов скорость испытания – 1 мм/мин для образца типа 1А, скорость деформирования – 1%/мин.

Масло-, бензостойкость, водопоглощение определяли в соответствии с ГОСТ 12020-2018 путем выдерживания образцов в машинном масле марки Shell Helix Ultra 5W-40, бензине и дистиллированной воде соответственно в течение 7 суток.

Обсуждение результатов

В ранее проведенных работах [4–7] было изучено влияние оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния на анионную полимеризацию ϵ -капролактама. Показано, что данные добавки оказывают влияние как на сам процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама, так и на свойства синтезированных образцов. В данной работе представляло интерес изучить влияние оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом.

Выбранные добавки находят применение во многих технологических процессах благодаря широкому спектру физико-химических свойств. Часто применяются в качестве модификаторов и наполнителей, которые улучшают физико-механические и термические свойства полимеров. В последнее время осуществляются интенсивные исследования по созданию полимеров, модифицированных различными добавками [8–15].

Анионная полимеризация чувствительна к любым примесям. Поэтому введение в полимеризационную массу выбранных в работе неорганических добавок может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на сам процесс полимеризации.

Для исследования кинетики сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом было принято решение использовать неорганические добавки в концентрации 1 мол.%. Такая концентрация позволяет уменьшить скорость реакции сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом, что позволяет контролировать процесс реакции и устранить диффузионные затруднения, возникающие при мгновенном нарастании молекулярной массы, т.к. скорость увеличения вязкости реакционной массы снижается [16].

Изучение влияния времени полимеризации на выход сополимера показало, что скорость полимеризации чистого ω -додекалактама

существенно выше, чем у ϵ -капролактама. При этом с повышением содержания ω -додекалактама индукционный период уменьшается, а скорость сополимеризации увеличивается (рис. 1).

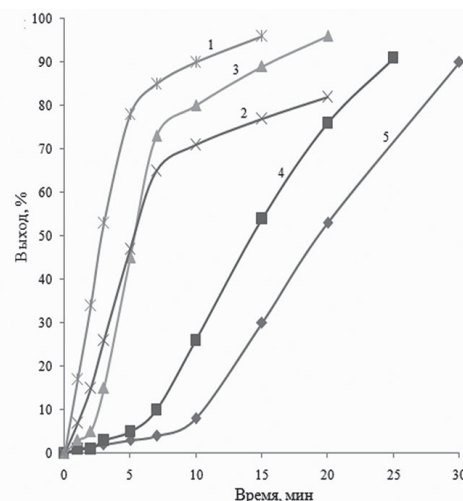


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом от времени полимеризации при различном мольном соотношении ϵ -капролактама/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Изучение влияния оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в концентрации 1 мол.% на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом показало, что введение всех неорганических добавок способствует уменьшению индукционного периода для реакции сополимеризации по мере увеличения процентного содержания мономеров ω -додекалактама в сополимере. При введении диоксида титана и оксида алюминия происходит уменьшение периода индукции и снижение скорости реакции сополимеризации. Наиболее сильно уменьшает индукционный период диоксид кремния, при этом наблюдается самая высокая скорость реакции роста цепи. Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии диоксида титана с концентрацией 1 мол.% показала, что данное соединение ускоряет реакцию полимеризации ϵ -капролактама. Для сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в соотношении 80/20 и полимера ϵ -капролактама наблюдается сокращение времени инициирования. Однако для сополимеров ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в соотношениях 50/50, 20/80 и полимера ω -додекалактама введение диоксида титана способствует незначительному снижению скорости на начальном этапе – проявляется индукционный период (рис. 2). По мере увеличения процентного содержания ω -додекалактама в сополимере индукционный период сокращается. При введении диоксида титана процесс сополимеризации мономеров ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в соотношении 50/50 протекает более равномерно, с меньшей скоростью по сравнению с реакцией без добавки, не происходит резкого загустевания полимерной массы, что дает возможность контролировать процесс.

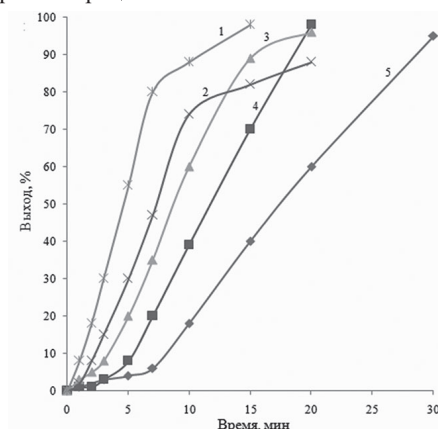


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом, содержащего 1 мол.% диоксида титана, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Подобная зависимость наблюдается и при введении оксида алюминия. Уменьшается индукционный период для образцов гомополимеризации ϵ -капролактама и сополимеризации мономеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама в соотношении 80/20 (рис. 3). При синтезе сополимеров с добавлением оксида алюминия все образцы имеют выход более 95%.

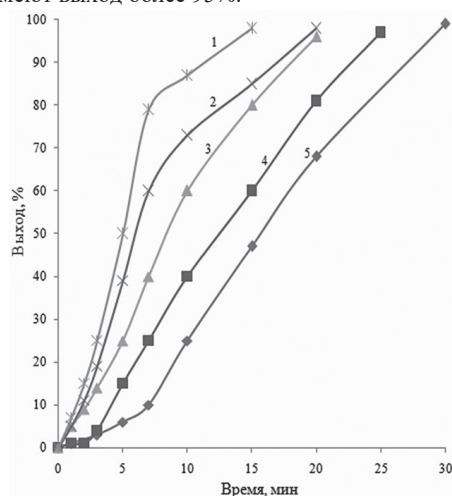


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом, содержащего 1 мол.% оксида алюминия, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии диоксида кремния с концентрацией 1 мол.% показала, что данное соединение ускоряет реакцию (рис. 4).

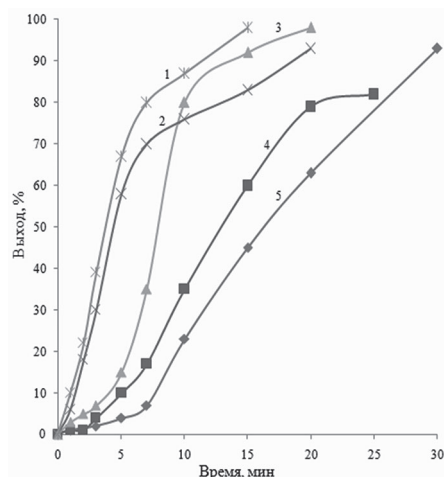


Рис. 4. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом, содержащего 1 мол.% диоксида кремния, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

При синтезе сополимера с добавлением диоксида кремния наибольший выход имеет образец сополимера с соотношением мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама 50/50 и образец полимера ω -додекалактама, наименьший – образец сополимера ϵ -капролактама/ ω -додекалактама в соотношении 80/20.

В работе [17] было изучено влияние диоксида титана, оксида алюминия и диоксида кремния на свойства сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в концентрациях 10^{-6} мол.%, 10^{-4} мол.%, 10^{-2} мол.%, 10^{-1} мол.%. Результаты работы показали, что введение добавок приводит к получению (со)полиамидов, обладающих улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, повышенными термо- и водостойкостью.

Введение неорганических добавок оказывает термостабилизирующий эффект. Модифицированные сополимеры дольше выдерживают нагревание и позже начинают терять массу, чем контрольные образцы (таблица 1).

Увеличение термостойкости образцов, скорее всего, связано с тем, что неорганические добавки способствуют образованию более однородной надмолекулярной структуры полимеров, устраняют дефекты, трещины и пустоты, которые бывают у немодифицированного поликапроамида [18]. Кроме того, процесс

термостабилизации может происходить в связи с тем, что неорганические добавки выступают в качестве акцепторов алкильных радикалов, образующихся при термической деструкции полимеров [19]. Акцепторы радикалов прекращают или замедляют цепной процесс термического распада за счет адсорбции образовавшихся радикалов на поверхности частиц оксидов. Наибольшей термостойкостью обладает образец полимера ϵ -капролактама. Термостойкость полимера ϵ -капролактама выше, чем для полимера ω -додекалактама, сополимеры этих мономеров имеют промежуточные значения температур деструкции, причем с увеличением содержания молекул ϵ -капролактама в сополимере, термические характеристики увеличиваются.

Таблица 1. Термостойкость образцов (со)полимеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама, содержащих диоксид титана, оксид алюминия и диоксид кремния в концентрации 1 мол.%.

Соотношение мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама	Добавка	T_1 , °C	Δm_1 , %	T_{II} , °C
100/0	–	432	98	–
80/20		181	18	400
50/50		139	26	365
20/80		127	40	389
0/100		389	97	–
100/0	Диоксид кремния	439	–	–
80/20		200	13	400
50/50		163	29	413
20/80		141	54	410
0/100		391	–	–
100/0	Диоксид титана	447	–	–
80/20		183	15	409
50/50		175	27	412
20/80		140	60	412
0/100		398	–	–
100/0	Оксид алюминия	452	–	–
80/20		186	17	420
50/50		171	28	384
20/80		145	30	406
0/100		406	–	–

Примечание: T_1 % – температура начала термодеструкции, Δm_1 – потеря массы на первой стадии, T_{II} – температура деструкции на второй стадии

Таблица 2. Физико-механические свойства, водопоглощение, масло- и бензостойкость модифицированных сополимеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама.

Образец		ϵ , %	σ_p , МПа	E , МПа	ω_b , %	μ_m , %	μ_b , %
Добавка	Соотношение ϵ -капролактама/ ω -додекалактама						
–	100/0	180	38	156	1,9	2,2	2,5
	80/20	290	30	205	1,7	2,4	2,7
	50/50	346	50	237	0,7	2,5	2,9
	20/80	401	37	239	0,6	2,7	3,0
	0/100	500	46	246	0,5	2,8	3,2
Оксид алюминия	100/0	205	47	182	0,7	1,8	1,9
	80/20	322	40	237	0,8	1,9	2,1
	50/50	389	70	284	0,3	2,1	2,4
	20/80	470	46	266	0,2	2,2	2,7
	0/100	546	52	283	0,3	2,4	2,9
Диоксид кремния	100/0	196	51	183	0,8	1,6	2,1
	80/20	332	46	255	0,7	1,9	2,3
	50/50	375	71	279	0,3	2,0	2,2
	20/80	477	43	246	0,3	2,4	2,8
	0/100	558	54	275	0,3	2,5	2,8
Диоксид титана	100/0	199	45	193	0,8	1,7	2,1
	80/20	341	46	244	0,9	1,7	2,3
	50/50	380	76	285	0,4	2,0	2,5
	20/80	476	40	359	0,3	2,5	2,8
	0/100	561	53	261	0,2	2,5	2,9

Примечание: ϵ – относительное удлинение, σ_p – прочность при разрыве (разрушающее напряжение при растяжении), E – модуль упругости при растяжении, ω_b – водопоглощение, μ_m – маслопоглощение, μ_b – бензопоглощение

Анализ физико-механических свойств синтезированных полимеров показал, что для немодифицированных образцов при увеличении содержания ϵ -капролактама значения относительного удлинения и модуля упругости уменьшаются (таблица 2). Такая же зависимость наблюдается и для образцов, содержащих оксид алюминия, диоксид титана и диоксид кремния. При сравнении контрольных образцов и полимеров с добавками наблюдается увеличение значений относительного удлинения и модуля упругости для модифицированных полимеров.

Водопоглощение сополимера уменьшается при увеличении доли ω -додекалактама от 0 до 100 мол.% в исходной смеси мономеров, что может быть связано с увеличением содержания алифатических фрагментов и уменьшением количества амидных групп в структуре этих сополимеров. Также на снижение водопоглощения влияет введение неорганических добавок. Показатели изменяются примерно в 2–2,5 раза.

Сравнительный анализ масло-, бензостойкости контрольных образцов показал, что с увеличением содержания ω -додекалактама значения показателей повышаются. Это объясняется тем, что ω -додекалактамы более стойки к воздействию масел и бензина, чем ϵ -капролактамы, и увеличение содержания длинного алифатического фрагмента ω -додекалактама в структуре сополимера приводит к улучшению показателей масло-, бензостойкости. При анализе модифицированных образцов наблюдается такая же зависимость. Однако при сравнении контрольных образцов и полимеров с добавками было замечено незначительное уменьшение масло-, бензостойкости для модифицированных (со)полиамидов.

Выводы

Изучение влияния оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в концентрации 1 мол.% на процесс анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом показало, что введение использованных оксидов способствует уменьшению индукционного периода реакции сополимеризации по мере увеличения процентного содержания ω -додекалактама в сополимере. При введении диоксида титана и оксида алюминия происходит уменьшение периода индукции и снижение скорости реакции сополимеризации. Наиболее сильно уменьшает индукционный период диоксид кремния, при этом наблюдается самая высокая скорость реакции роста цепи.

Оценка влияния соотношения ϵ -капролактама и ω -додекалактама и введения неорганических добавок в концентрации 1 мол.% на термические характеристики гомополимеров ϵ -капролактама, ω -додекалактама и их сополимеров показала, что термостабильность гомополимера ϵ -капролактама выше, чем гомополимера ω -додекалактама. В сополимере с увеличением содержания ϵ -капролактама термостойкость возрастает. При введении оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в состав (со)полимеров температуры деструкции возрастают по сравнению с немодифицированными образцами.

Анализ физико-механических свойств показал, что при увеличении содержания ϵ -капролактама значения относительного удлинения, напряжения при растяжении и модуля упругости, масло- и бензостойкости уменьшаются, водопоглощение увеличивается. При сравнении свойств контрольных образцов и образцов, модифицированных оксидом алюминия, диоксидом титана и диоксидом кремния, было выявлено увеличение физико-механических показателей, снижение водопоглощения и улучшение масло- и бензостойкости.

Литература

1. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512 с.
2. Иванова А.В. Синтез и свойства сополиамидоэфиров на основе ω -додекалактама, ϵ -капролактама и лактонов различного строения. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КГТУ, 2009. 160 с.
3. Мартаков И.С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Сыктывкар: ИХ Коми ИЦ УрО РАН, 2017. 180 с.
4. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Кинетические аспекты анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии неорганических добавок // Сборник: Наука молодых. Сборник научных статей участников XIII Всероссийской научно-практической конференции. 2020. С. 145–147.
5. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Хаматнурова А.Р., Спиридонова Р.Р. Влияние неорганических добавок на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама // Актуальные проблемы науки о полимерах. Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. 2020. С. 28.
6. Khamatnurova A.R., Fedorchuk A.N., Shekaeva A.R., Spiridonova R.R. Effects provided by the lower concentrations of inorganic additives on the synthesis and properties of polycaprolactam // AIP Conference Proceedings. The VI International Young Researchers Conference Physics, Technologies Innovation. 2019.
7. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Хаматнурова А.Р., Ахтярова О.А., Спиридонова Р.Р. Модификация поликапроамида неорганическими добавками // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т.4. С. 228–232.
8. Радайкина Е.А., Водяков В.Н., Котин А.В., Кузнецов В.В. Исследование трибологических характеристик полиамида 6, модифицированного тонкодисперсным порошком шунгита // Техника и оборудование для села. 2017. №12. С. 36–40.
9. Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. Комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного промышленными марками окисленного графита // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 38–40.
10. Авраменко В.Л., Эхсан К.Я., Ахмади Ш. Снижение горючести полиамида-6 введением антипирена в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама // Пластические массы. 2012. №5. С. 7–8.
11. Гарифуллин И.И., Ахметова А.А., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Синтез и свойства поликапроамида, модифицированного диоксидом кремния // Вестник Казан.технол. ун-та. 2017. Т.20. №11. С. 26–27.
12. Трофимов М.Ю., Арзамасцев В.С., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. Свойства минералонаполненного на стадии синтеза полиамида 6 // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №23. С. 84–87.
13. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Влияние диоксида кремния на сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Актуальные проблемы науки о полимерах. Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. 2020. С. 29.
14. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Анализ влияния оксида алюминия на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Наука молодых. Сборник научных статей по материалам XII Всероссийской научно-практической конференции. 2020. С. 113–119.
15. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Кинетика анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии оксида алюминия // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т.4. С. 199–203.
16. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Спиридонова Р.Р., Федорчук А.Н. Оценка влияния неорганических добавок на сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Физика. Технологии. Инновации: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета (Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г.). Екатеринбург: УрФУ. 2020. С. 539–540.
17. Ахметова А.А., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Изучение изменения свойств сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом после модификации диоксидом титана // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах. 2016. С. 167.
18. Горбунова Е.В., Казарян Л.Г., Цветков В.Д., Азриэль А.Е., Рябов Е.А., Деев Ю.С. Кинетические особенности полимеризации капро- и додекалактама в присутствии окислов меди, ванадия, марганца, молибдена и кобальта // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. 30. №2. С. 342–348.
19. Mateva R., Ishtinakova O., Nikolov R.N., Djambova C.H. Kinetics of polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of inorganic dispersed additives // European Polymer Journal. 1998. Vol. 34. №8. P. 1061–1067.

Сравнение методов испытания на раздир эластомеров на раздвоенных образцах и пластмасс с определением раздира раздирающим элементом

Comparison of tearing test methods for elastomers on trouser test pieces and determination of tear strength of plastics using a tearing element

A.C. ВАСИЛЬЕВА, В.В. КОВРИГА

A.S. VASILYEVA, V.V. KOVRIGA

ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО», Москва, Россия

POLYMERTEPLO Group, Moscow, Russia

vasileva_a-s@mail.ru

На четырех видах материалов изучен процесс раздира на раздвоенных образцах по ГОСТ 262-93 для эластомеров и по стандарту Группы ПОЛИПЛАСТИК СТО 73011750-009-2012 [3] для испытания термопластичных материалов. Показано, что при испытании по стандарту Группы ПОЛИПЛАСТИК на материалах группы полиэтилена удаётся реализовать область непрерывного раздира при испытании на раздир с помощью раздирающего элемента. Получены данные по значениям сопротивления раздиру на четырёх материалах: пластифицированный ПВХ, полиэтилен раздувных марок, листовых эластичных материалов на основе полиуретана и силикона.

Ключевые слова: раздир на раздвоенном образце, раздир на раздвоенном образце с использованием раздирающего элемента, раздир термопластичных материалов, по методу Патент №2698105 [2]

The process of tearing on trouser test pieces was studied on four types of materials according to GOST 262-93 for elastomers and according to POLYPLASTIC Group standard STO 73011750-009-2012 [3] for testing thermoplastic materials. It has been shown that when tested according to the POLYPLASTIC Group standard on materials of polyethylene group (using a tearing element), it is possible to realize an area of continuous tearing. Data on tear resistance values were obtained on four materials: plasticized PVC, polyethylene of blow molding grades, PU and silicone.

Keywords: tear strength of trouser test piece, tearing on a trouser test piece using a tearing element, tearing of thermoplastic materials, according to the method Patent No.2698105 [2]

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-47-49

Показатели сопротивления раздиру широко используются для определения оптимальных свойств при шитье, для оценки сопротивления материалов к разрушению с заранее нанесенным дефектом. Для этих целей используются образцы первых трёх типов по ГОСТ 262-93, которые испытываются при однократном растяжении и являются характерными для испытаний на раздир.

В противоположность однократному раздиру были разработаны методики непрерывного раздира, в которых раздир воспроизводится в течение продолжительного времени. Эти показатели дают возможность определять свойства в ходе непрерывного раздира, в процессе которого можно менять температуру или скорость раздира для определения температурных и скоростных зависимостей.

Показатели, определяемые в процессе непрерывного раздира, определяются на раздвоенных образцах, которые также нормированы ГОСТ 262-93. В последнее время для определения показателей непрерывного раздира в полужестких материалах типа ПЭ были разработаны методы оценки непрерывного раздира с использованием раздирающих элементов, в качестве которых обычно применяется металлическая проволока.

На рис. 1–2 показана форма образцов для испытания на раздир.

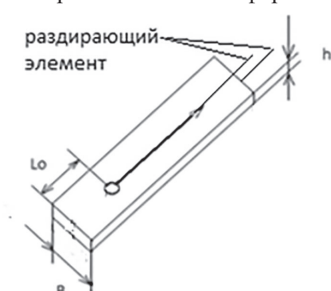


Рис. 1. Образцы для испытаний на раздир по СТО.

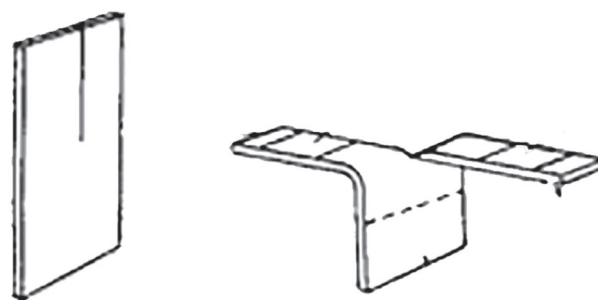


Рис. 2. Образцы, деформируемые при раздире «по типу простого растяжения» по ГОСТ 262-93.

При рассмотрении образцов, представленных на рис. 2, видна полная схожесть образцов, однако при этом показатели сопротивления раздиру существенно отличаются (табл. 1).

В связи с многообразием направлений определения сопротивления раздиру была создана методика определения показателей сопротивления раздиру раздирающим элементом не только в продольном направлении, но и в направлении, перпендикулярном поверхности материала. Этот метод был запатентован и является предметом патента №2698105 РФ [2].

На рис. 3 показано расположение раздирающего элемента – проволоки, пропущенной через два параллельных отверстия – позволяющее проводить непрерывный раздир по всей толщине изделия.

Поэтому для определения показателей сопротивления раздиру были выбраны именно эти три метода.

Сравнительная оценка показателей сопротивления раздиру, получаемых при испытании разными методами, была проведена на четырёх типах серийных листовых материалов.

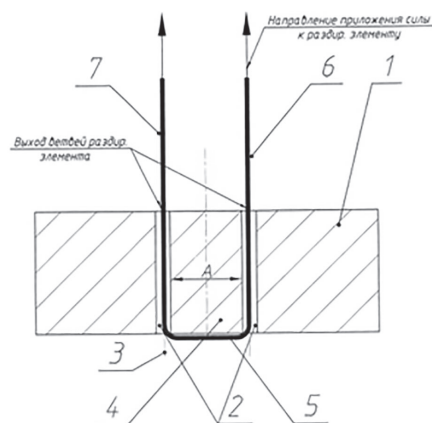


Рис. 3. Образец для проведения непрерывного раздира.

В качестве материалов, на которых проводились испытания, были выбраны:

- пластифицированный поливинилхлорид с наполнителем (линолеум);
- ПЭТФ, полученный раздувом при формовании стенки ёмкости;
- силиконовая листовая прокладочная резина, толщина листа 4 мм;
- лист из блочного ПУ толщиной 4 мм.

При проведении раздира по методу СТО было установлено, что раздир реализуется не только в продольном, но и в поперечном направлении. Эти особенности чётко проявляются на рис. 4.

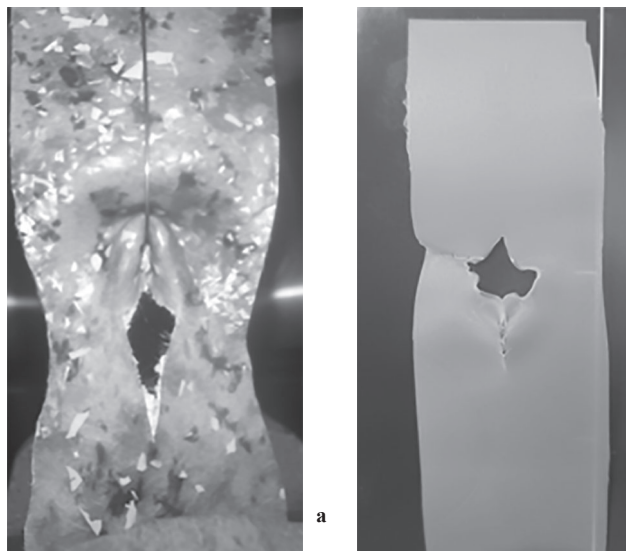


Рис. 4. Картина раздира для пластифицированного ПВХ (а) и ПЭТФ (б).

Как видно из рис. 4а и 4б, для пластифицированного ПВХ и ПЭТФ процесс разрушения при раздире является объемным, происходящим в продольном и поперечном направлении.

Таким образом, не удастся реализовать процесс раздира только в продольном направлении, что, естественно, ведёт к увеличению показателей сопротивления раздиру в 2–3 раза.

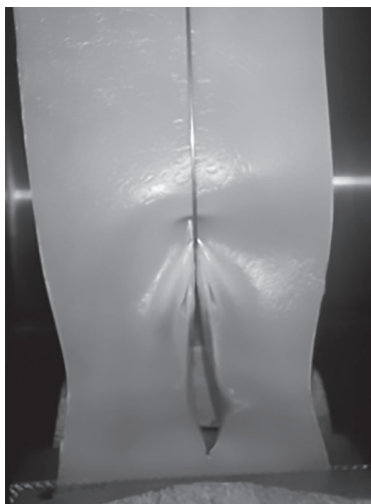


Рис. 5. Фалдообразование при раздире раздирающим элементом.

Вторая особенность раздира – это то, что под раздирающим элементом материал складывается в фалды, что хорошо видно на рис. 5.

На рис. 6 показано наложение на предполагаемую зону раздира металлических пластин и закрепление их струбциной, что позволяет устранить фалдообразование.

В ходе испытаний три из четырех выбранных материалов показали, что при нагружении они не раздираются, а складываются в фалды, которые препятствуют раздиру.



Рис. 6. Образец материала, устранение фалдообразования.

В ходе проведения испытаний были получены кривые раздира.

На рис. 7–10 приведены кривые изменения нагрузки в процессе раздира, которые, как показано пунктирной линией, имеют восходящий участок нагружения (зона А) и горизонтальный участок раздира (зона В).

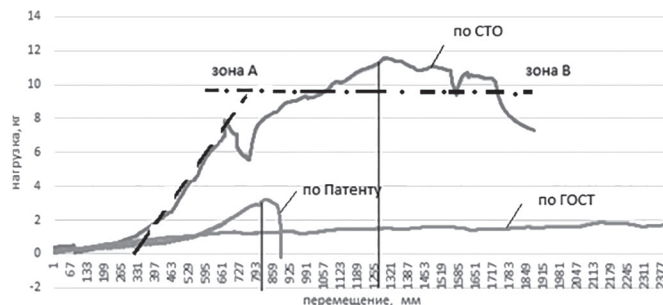


Рис. 7. Кривая раздира пластифицированного ПВХ.

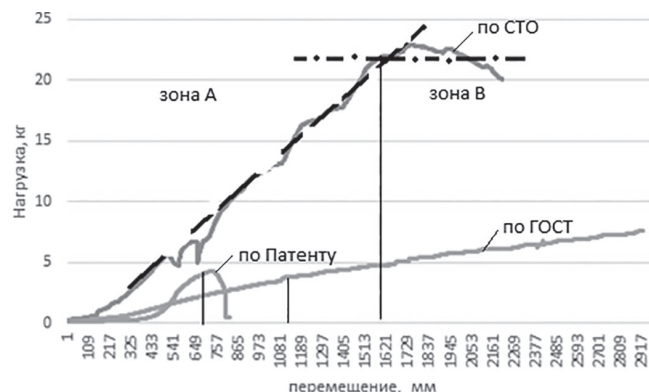


Рис. 8. Кривая раздира ПЭТФ.

Поскольку целью настоящей работы было изучение разницы показателей сопротивления раздиру, получаемых разными методами, на рисунках приведены прямые сопротивления раздиру, определённые по ГОСТу на раздвоенных образцах, по патенту и СТО Группы ПОЛИПЛАСТИК. Как видно, кривые испытания по стандарту Группы ПОЛИПЛАСТИК и патенту имеют сходный вид кривой с максимумом, а кривые при испытании по ГОСТ на раздвоенных образцах отличаются по форме и имеют вид кривой с постоянно возрастающей нагрузкой.

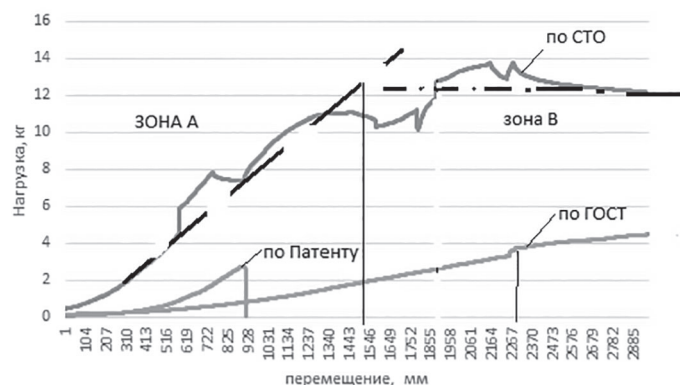


Рис. 9. Кривая раздира силикона.

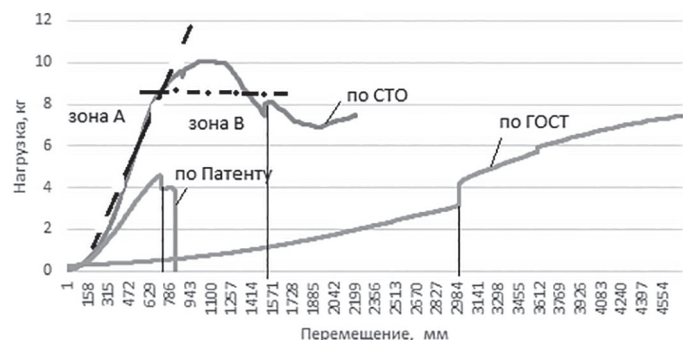


Рис. 10. Кривая раздира ПУ.

В ветвях образца после раздира накапливается упругая энергия, аналогичная упругой энергии, возникающей в образце при простом растяжении.

При испытании по методу простого растяжения на раздвоенных образцах по ГОСТ 262-93 наблюдаются две стадии поведения материала в процессе нагружения. На первой стадии происходит деформация испытуемого материала, сопровождающаяся ростом нагрузки, без возникновения раздира. Затем, при возникновении раздира, происходит незначительный скачок, и в дальнейшем деформирование приводит к непрерывному разрушению при раздире. Поэтому показатель сопротивления раздиру определялся по величине нагрузки в момент скачка нагрузки при растяжении.

На основе полученных кривых были рассчитаны показатели сопротивления раздиру, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели сопротивления раздиру.

	Сопротивление раздиру Ts			
	ПВХ	Силикон	ПЭТФ	ПУ
ГОСТ 262-93	8,57	9,5	36	13,25
Патент №2698105	14,9	6,38	46	10,43
СТО 73011750-009-2012	42,4	30,5	146	23,8

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что испытание на раздир раздирающим элементом даёт несколько более высокие показатели сопротивления раздиру, чем полученные в основном эксперименте по методике ГОСТ 262-93.

Выводы

1. Определение сопротивления раздиру по методам ГОСТ 262-93, патент №2698105, СТО 73011750-009-2012 показало, что они не позволяют получить во всех случаях значений сопротивлений раздиру, близких к данным, полученным по ГОСТ 262-93 на раздвоенных образцах.
2. Сравнение данных, полученных по методу патента №2698105 и ГОСТ 262-93, показывает, что эти методы дают близкие по значению данные по сопротивлению раздиру.
3. Соотношение показателей оценки сопротивления раздиру по СТО 73011750-009-2012 и ГОСТ 262-93 на раздвоенных образцах дают принципиально различные значения.
4. Различие значений по СТО 73011750-009-2012 и ГОСТ 262-93 объясняется различным объёмом материала, вовлеченного в процесс раздира.

Литература

1. ГОСТ 262-93 (ИСО 34-79) Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы).
2. Пат. №2698105 РФ, МПК G01N 33/44, G01N 3/24. Способ определения сопротивления раздиру раздирающим элементом изделия из полимера. Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО» (ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО») (RU) заявл. 12.04.2019, опубл. 22.08.2019 Бюл. №24.
3. СТО 73011750-009-2012 Пластмассы. Метод определения сопротивления раздиру армирующим элементом при различных температурах на раздвоенных образцах.
4. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. 1964, с. 173.

Полимерный наполнитель для технологии ускоренного формования

Polymer filler for accelerated molding technology

М.А. КАПУСТЯНСКАЯ, Я.М. ГУРЕВИЧ, К.С. МИШУРОВ

M.A. KAPUSTYANSKAYA, Y.M. GUREVICH, K.S. MISHUROV

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

All-Russian scientific research institute of aviation materials NRC «Kurchatov institute», Moscow, Russia

MKapust@rambler.ru

В настоящей работе приведены результаты исследования полимерного наполнителя для технологии быстрого формования “crush-core”. Были исследованы разные составы композиций, температурные режимы отверждения, а также рассмотрена полнота прохождения химической реакции при различных температурных режимах. Отдельно исследовалась глубина протекания реакции отверждения с целью получения наполнителя, перерабатываемого по единому технологическому циклу продолжительностью не более 1 часа при температуре 140°C, совместно с обшивками на основе препрега стеклопластика.

Ключевые слова: полимерный наполнитель, сферопластик, полимерный композиционный материал, сотовый наполнитель, эпоксидное связующее, микроструктура

This paper presents the results of the study of a polymer filler for the “crush-core” rapid molding technology. Different formulations of the compositions, temperature regimes of curing were investigated, and the completeness of the passage of a chemical reaction under various temperature regimes was also considered. The depth of the curing reaction was separately studied in order to obtain a filler processed in a single technological cycle lasting no more than 1 hour at a temperature of 140°C, together with skins based on fiberglass prepreg.

Keywords: polymer fill, spheroplastic, PCM, honeycomb fill, epoxy binder, microstructure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-50-53

Введение

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам нового поколения для сложных технических систем, являются:

- фундаментальные исследования для создания опережающего научно-технического задела;
- «зеленые» технологии;
- реализация полного жизненного цикла с использованием информационных технологий;
- неразрывность материала, технологии, конструкции и оборудования [1].

Ответом на повышение требований к современной технике стало обширное использование композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Это связано с тем, что традиционные материалы не всегда обладают свойствами, необходимыми в современной инженерной практике [2–3]. Затраты на производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) быстро окупаются в связи с тем, что в сравнении с традиционными материалами ресурс работы изделий, изготовленных на их основе, увеличивается в 2–3 раза, материалоемкость, расходы на транспортировку, монтажные работы, а также энергоемкость уменьшаются в 2–5 раз.

Востребованность в авиастроении и космонавтике обусловлена низкой плотностью полимерных материалов, весовой эффективностью, высокими механическими характеристиками, атмосферостойкостью, возможностью модифицирования и эксплуатации в различных технических условиях [4]. Многообразие комбинаций исходных материалов и их компонентов, технологий переработки и изделий практически бесконечны и имеют ограничения только на уровне развития науки и техники.

Использование ПКМ – один из самых перспективных путей развития машиностроения, авиастроения, космонавтики, строительства и судостроения [5–6]. Основой является полимерная матрица, которая отвечает за теплостойкость, способность реализовывать механические свойства наполнителей, стойкость к воз-

действиям климатических факторов, био- и химическую стойкость [7]. Наполнители регулируют технологические свойства и физико-механические свойства, например, плотность, прочность, модуль упругости. На международном и российском рынке наибольшее распространение получили углепластики, стеклопластики, базальтопластики и т.п.

Еще с 50-х годов прошлого века в авиастроении стали широко применяться трехслойные панели с легкими наполнителями [8–9]. Они составляют около 80% конструкций самолета. Трехслойные панели превосходят монолитные благодаря их высокой удельной прочности, удельной жесткости, а также за счет уменьшенной толщины оболочки [10]. Для изготовления таких панелей в основном используют два метода формования: вакуумное или прессовое. Наибольшее распространение получил метод формования под вакуумом в термопечи. Благодаря ему появляется возможность изготавливать панели различной сложности с применением недорогостоящего оборудования. Минусом данного метода является длительность процесса, а также наличие большого количества расходных материалов. Прессовое формование представляет собой процесс производства с отсутствием вспомогательных материалов, однако данный метод ограничен формованием плоских трехслойных панелей.

Технология “crush-core” совмещает в себе преимущества вышеуказанных двух видов формования, что дает возможность формовать панели двойной кривизны без дополнительных расходных материалов [11–12]. Процесс проводится при умеренно высокой температуре, высоком давлении и малой продолжительности переработки (до 60 минут). Данная технология дает возможность формовать панели, выкладывая препрег на уже разогретую пресс-форму, тем самым сокращая время изготовления сотовых панелей. Трудоемкость процесса снижается практически в 2 раза, но качество продукции сохраняется.

Помимо препрегов, специально разработанных для использования в технологии «crush-core», синтезируют специальные

полимерные наполнители – гетерофазные системы, состоящие из неорганических или органических дисперсных наполнителей, распределенных в непрерывной фазе полимерной матрицы [13–14]. Отличительной особенностью таких систем является образование границы раздела фаз наполнитель–полимер, оказывающей влияние на свойства полимерного наполнителя. Для технологии быстрого формования полимерные наполнители должны отверждаться при умеренно высокой температуре в течение 30–60 минут и иметь регулируемую вязкость, которая обеспечивает прочное сцепление обшивок с сотовым наполнителем и исключает вытекание [15]. Они также должны обладать высокой жизнеспособностью, чтобы была возможность использовать их для механизированного заполнения ячеек. Одним из преимуществ данных полимерных наполнителей является длительный срок хранения, который позволяет заранее заполнять заготовки. Он составляет несколько месяцев и определяется сроком хранения связующего. Система, отверждающаяся термо-ударом (резкий нагрев до высоких температур), не требует дополнительной выдержки заполненных панелей. В связи с этим сокращается производственный цикл изготовления, снижается количество дефектов заполнения ячеек, а также уменьшается трудоемкость процесса и снижается уровень тепловыделения. Благодаря высокой жизнеспособности полимерных наполнителей возможно изготовление крупногабаритных сотовых заготовок [13].

Используемые материалы и методы исследования

Связующее было синтезировано на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) производства ООО «Дорос» с изометилтетрагидрофтаlevым ангидридом (изо-МТГФА) (ТУ 38.103149-85) производства ЗАО «Химэкс Лимитед», использовались катализатор имидазол, Аэросил А300 ГОСТ 14922-77 и полые стеклянные микросферы МС-ВП-А9 (ТУ 6-48-91-92) производства НПО «Стеклопластик». Все используемые компоненты применялись без предварительной очистки.

Плотность. Определение проводили по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» пункт 2. Для определения данного параметра использовали образцы в форме параллелепипеда размером 10×10×15 мм.

Предел прочности при сжатии. Исследования проводили по ГОСТ 4651-2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие» на испытательной машине Zwick/Roell Z050. Использовали образцы размером 10×10×15 мм. Температура воздуха в помещении (20±5)°C. Относительная влажность воздуха в помещении (50±10)%. Скорость нагружения 5 мм/мин.

Определение температуры стеклования проводили по ГОСТ Р 57739-2017 «Определение температуры стеклования методом термомеханического анализа» на термоанализаторе динамическомеханическом Neitzch TMA 402. Использовали образцы размером 50×20×2 мм, скорость нагрева выставляли 5 К/мин, частота нагружения – 1 Гц.

Определение *теплового эффекта реакции* неотвержденных образцов и *температуры стеклования* отвержденных образцов проводили по ГОСТ Р 56755-2015 «Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения» на дифференциальном сканирующем калориметре Neitzch DSC 204 F1. Скорость нагрева составлялась 10 К/мин. Режим: сканирование по температуре. Масса навески 0,007 г.

Микроструктура методами световой и электронной сканирующей микроскопии. Исследования проводили по ММ 1.595-12-243-2007 «Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением сканирующей электронной микроскопии».

Из отвержденного сферопластика был изготовлен низкотемпературный скол в жидком азоте, с помощью токопроводящего клея на основе углерода прикрепленный к держателю образца сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея на воздухе при комнатной температуре, поверхность скола подвергалась ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (JEOL). Для снятия электрических зарядов при исследовании образца полимера в сканирующем электронном

микроскопе его поверхность металлизировалась в установке магнетронного распыления Q150R ES (Quorum Technologies). Подготовленный образец анализировали в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от $\times 40$ до $\times 30000$. Фотографирование было проведено в помещении при $T = 24^\circ\text{C}$ и влажности 41%.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты

При изготовлении ПКМ высокопроизводительными методами с отверждением при высоких температурах, такими как пултрузия, намотка, горячее прессование, широко применяются системы с короткими циклами отверждения.

Технология «crush-core» подразумевает отверждение материалов в условиях термоудара, то есть при повышенных температурах за ограниченное время без предварительного нагревания, а исходный материал должен иметь регулируемую вязкость. Одним из допустимых решений данного вопроса на сегодняшний день является система эпоксидная смола/ангидрид. Данная система обеспечивает высокую текучесть при низких температурах и быстрое отверждение при их повышении. Процесс присоединения ангидрида сопровождается выделением тепла, но в меньшей степени, чем при применении полиаминов, что позволяет делать относительно крупные детали в условиях резкого нагревания заготовки.

Процесс отверждения эпоксидных смол ангидридами протекает по следующей схеме (рис.1):

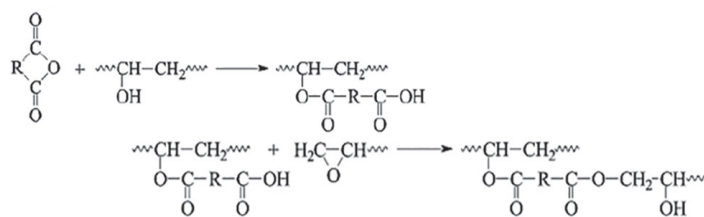


Рис. 1. Схема отверждения эпоксидной диановой смолы ангидридом.

В итоге структура отвержденной матрицы представляет собой сшитый сложный полиэфир, что при использовании ароматических эпоксидных смол обеспечивает высокую температуру стеклования матрицы и, как следствие, высокую рабочую температуру композиционного материала (рис. 2).

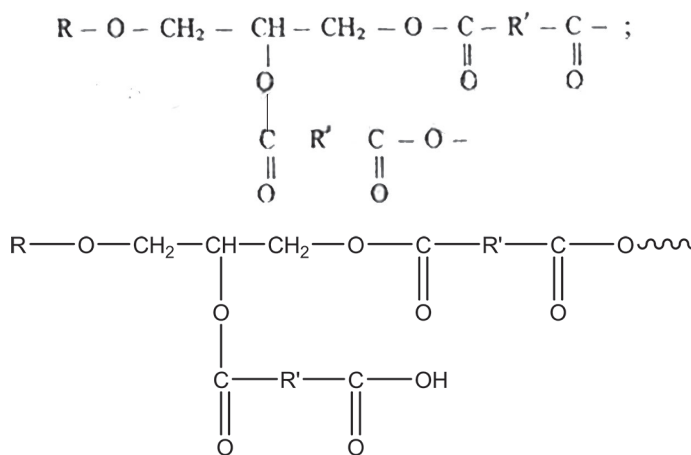


Рис. 2. Структура полимера при поликонденсационном отверждении эпоксидных смол ангидридами.

По условиям совместного формирования препрегов и заполнителя за единый технологический цикл необходимо использовать отверждение с нагреванием термоударом при 140°C и с выдержкой 1 час для получения полностью отформованной детали. В связи с этим, для ускорения процесса поликонденсации использовали широко применяемый катализатор аминного типа, хорошо растворимый в изометиловом ангидриде.

Методом ДСК был определен тепловой эффект химической реакции образцов сферопластика, содержащих 1 и 0,5% катализатора в составе отвердителя (рис. 3).

В результате не обнаружилось заметного различия в поведении материала в процессе нагревания. Максимум скорости реакции наблюдался при температуре 155–156°C, общий тепловой эффект около 200 Дж/г, но начало активного тепловыделения у образца с большим количеством катализатора начиналось при более низкой температуре.

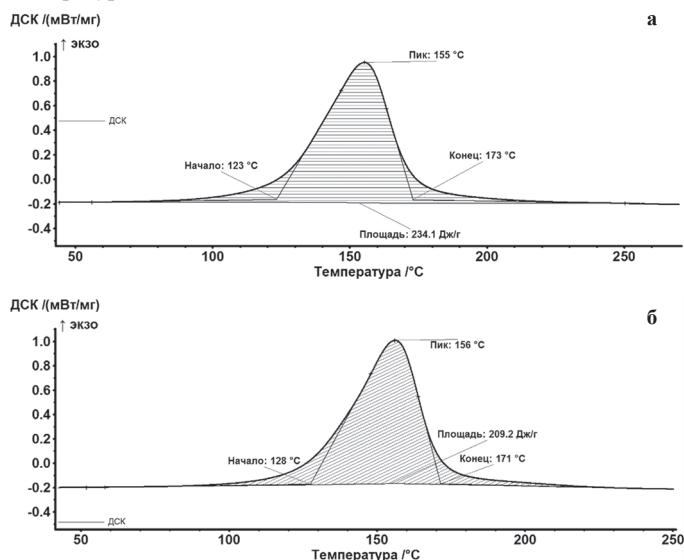


Рис. 3. Кривые ДСК образцов сферопластика: 3а – содержащего 1% катализатора; 3б – содержащего 0,5% катализатора.

Для качественного определения поведения сферопластика при отверждении термоударом были изготовлены образцы, содержащие различное количество катализатора. Смола и отвердитель использовались в стехиометрическом соотношении, стеклянные микросферы вводились в готовое связующее в количестве 20 масс.%, для стабилизации распределения микросфер в объеме формы использовалась вспененная двуокись кремния. Образцы при комнатной температуре представляют собой текучую массу, в процессе отверждения не расслаиваются.

Изготовленные образцы сферопластиков отверждали при температуре 140°C в течение 1 часа в горячей форме, навеской массой 50 г, в формах в виде параллелепипеда шириной 50 мм и длиной 60 мм, при этом толщина слоя составляла более 10 мм. Такие образцы значительно превосходят по размерам типичные габариты пространств, заполняемых сферопластиками при изготовлении деталей высокопроизводительными методами, и должны дать корректные результаты для оценки их поведения.

Результаты качественного определения поведения образцов при отверждении сферопластика приведены в таблице 1.

Таблица 1. Качественное определение возможности отверждения сферопластиков термоударом в слое более 10 мм.

№	Катализатор (масс. % от отвердителя)	Сферы, масс. %	Результат
1	3,0	20	деструкция / вспучивается
2	2,0	20	деструкция / вспучивается
3	1,5	20	деструкция / вспучивается
4	1,0	20	деструкция / вспучивается
5	0,5	20	деструкция / вспучивается
6	0,2	20	темнеет / трескается
7	0,1	20	темнеет
8	0,06	20	нет дефектов
9	0,045	20	нет дефектов
10	0,03	20	нет дефектов
11	0,0	20	не отверждается / жидкий

В случае сильного перегрева наблюдалась термодеструкция матрицы со вспучиванием и потемнением центральной части образца вследствие экзотермической реакции, либо вспучивания не происходило, но центральная часть образца темнела или растрескивалась.

Наполненный стеклянными сферами материал при отверждении по данному режиму в отсутствие катализатора не отверждается даже до степени гелеобразования. Для образцов, содержащих более

0,2% катализатора, происходит сильный саморазогрев, особенно в центре образца, вследствие очень активного химического процесса и низкой теплопроводности полых стеклянных микросфер, которые занимают более 50% от объема материала. Саморазогрев приводит к частичной термодеструкции матрицы и выделению летучих продуктов. Для образцов, содержащих 0,03–0,1% катализатора, даже в толстом слое процесс протекает достаточно медленно, и тепловой эффект реакции не позволяет массе нагреться до критических температур. В результате образцы получались монолитными, и не наблюдалось потемнения материала в центральной части параллелепипеда.

Для связующего образцов №№7–10, не содержащих наполнителя, методом ДСК определили остаточный тепловой эффект реакции и температуру стеклования, достигаемые после выдержки при температуре 140°C – в течение 1 часа (таблица 2).

Таблица 2. Результаты определения теплового эффекта реакции и температуры стеклования образцов №7–10.

№	Катализатор (масс.% от отвердителя)	T_c , °C	Остаточный тепловой эффект, Дж/г	Степень отверждения, %
7	0,1	112	8,6	96
8	0,06	126	6,5	97
9	0,045	117	6,1	97
10	0,03	104	5,9	98

Полученные результаты определения температуры стеклования показывают, что максимум значений достигается в интервале концентраций катализатора 0,03–0,1%, однако остаточный тепловой эффект снижается, что означает повышение степени протекания реакции.

Так как сферопластик для заполнения сотовых панелей в элементах трехслойных конструкций должен нести механическую нагрузку, в первую очередь на сжатие, то для интересующих нас систем определяли механическую прочность образцов.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения прочности при сжатии образцов №1–7.

№	Катализатор (масс. % от отвердителя)	Масс. % сфер	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии при 20°C, МПа	Прочность при сжатии при 100°C, МПа
1	0,1	24	0,54	36	20
2	0,06	24	0,62	52	41
3	0,045	24	0,64	58	46
4	0,03	24	0,59	50	37
5	0,045	22	0,69	63	44
6	0,045	26	0,53	40	29

На основании полученных данных, с технической точки зрения, оптимальное содержание катализатора для совместного формирования препрега лежит в диапазоне 0,045–0,060 масс.%; содержание сфер в сферопластике – в диапазоне 22–26 масс.%.

Для выбранного оптимального состава нами был проведен анализ механических свойств образцов, отвержденных по различным температурным режимам в диапазоне от 120 до 160°C в течение 1 часа. При температуре, минимальной в исследуемом диапазоне, образец не успевал полностью сшиться. При температуре выше 150°C реакция, наоборот, шла слишком бурно, из-за чего происходила термодеструкция матрицы со вспучиванием в середине образца. При температурах от 130 до 150°C в течение часа образцы полностью сшивались. Свойства полученных образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Механические свойства полимерного наполнителя, отвержденного по различным температурным режимам.

Свойства	Температура		
	130°C	140°C	150°C
Плотность, г/см ³	0,60	0,64–0,65	0,53
Прочность при сжатии при 20°C, МПа	55	64	30

Оптимальное соотношение плотности образцов и прочности при сжатии наблюдалось у сферопластика, отвержденного при

140°C в течение 60 минут. При 150°C можно заметить резкий спад механических характеристик (прочность при сжатии), а также уменьшение плотности исследуемых образцов. Причиной может быть частичная деструкция матрицы при отверждении при данной температуре, хотя по внешнему виду значительных отклонений не наблюдалось. По результатам проведенных исследований полимерного наполнителя, отвержденного при 140°C в течение 1 часа, подтверждена возможность его применения при одновременном формовании с препрегом за один технологический цикл.

Была также исследована микроструктура исследуемого полимерного наполнителя методами световой и электронной сканирующей микроскопии. Результаты микроструктурных исследований приведены на рис. 4.

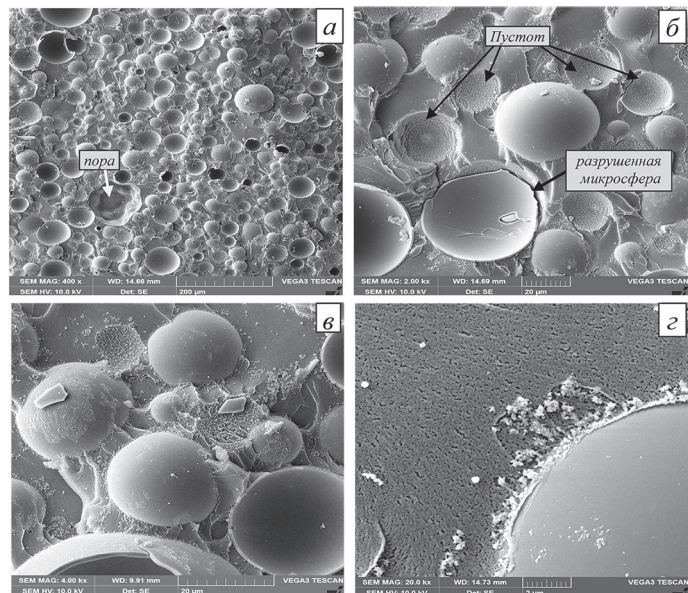


Рис. 4. Микроструктура скола сферопластика: микросферы в матрице, поры, а) $\times 400$; микросферы в матрице, разрушенная микросфера, пустоты от микросфер, б) $\times 2000$; микросферы в матрице, в) $\times 4000$; граница раздела матрицы и поверхности микросферы (неразрушенная), г) $\times 20000$.

На фотографиях скола сферопластика видно, что в объеме образца хаотично распределены полые микросферы. Размеры микросфер лежат в диапазоне от 10 до 85 мкм (рис. 4). В образцах композиции наблюдаются множественные воздушные включения (поры) размерами от 90 до 530 мкм. На поверхности микросфер при получении скола частично остается полимерная матрица. Структура самой матрицы однофазная, однородная. На участках выкрашивания микросфер из матрицы образуются пустоты.

Обсуждение и заключение

В ходе выполнения работы был изготовлен и исследован полимерный наполнитель для технологии быстрого формования "crush-core". Сферопластик отверждается в течение 1 часа при температуре 140°C, что обеспечивает возможность формования препрега за единый технологический цикл.

Проведены исследования характеристик полимерного наполнителя с различным содержанием наполнителя и полученного при разных температурах отверждения, определен оптимальный состав и рассмотрена микроструктура образца.

Данный сферопластик предназначен для использования в трехслойных сотовых конструкциях авиационной техники и для местного упрочнения панелей сотовых конструкций за счет своей достаточно высокой прочности и жесткости в совокупности с низкой плотностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за подготовку образцов и проведение микроструктурных исследований.

Литература

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН. 2016. С. 25–26.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С.36–39.
3. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 2007. С.20–26.
4. Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Соколов И.И., Тундайкин К.О. Сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых конструкций // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №11. С. 53–59. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43.
5. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.).
6. Швецов Е.П., Соколов И.И., Гребенева Т.А. Полимерный наномодифицированный композиционный материал для строительной индустрии // Новости материаловедения. Наука и техника, 2016. №5(23). С. 67–79.
7. Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320°C // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №4 (110). С. 52 – 60. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.
8. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Баранников А.А. Современные материалы для салона самолета. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №9, С. 33–42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
9. Комаров В.А., Куцевич К.Е., Павлова С.А. Оптимизация трехслойных сотовых панелей пола из полимерных композиционных материалов пониженной горючести на основе высокопрочных углеродных и стеклянных волокон и клеевого связующего // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2020. Т.19. №3. С. 51–72.
10. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №7. С. 26 – 33. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
11. Курносов А.О., Соколов И.И., Мельников Д.А., Топунова Т.Э. Пожаробезопасные стеклопластики для интерьера пассажирских самолетов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №11. С. 55–59. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-7-7.
12. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Застрогина О.Б. Технология ускоренного формования трехслойных сотовых панелей интерьера самолета // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т.15. №4(4). С. 799–805.
13. Минаков В.Т., Постнов В.И., Швец Н.И. Особенности изготовления трехслойных сотовых панелей с полимерным наполнителем горячего отверждения // Авиационные материалы и технологии. 2009. №4 (12). С. 15–18.
14. Яковенко Т.В., Яруллина Г.К., Гарустович И.В. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.3. №8. С. 71–73.
15. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие для нового поколения материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.

Оценка влияния пористости на механические характеристики толстостенных углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии

Assessment of the influence of porosity on the mechanical characteristics of thick-walled carbon fiber parts produced by vacuum infusion

*В.В. СОКОЛОВ, А.М. ГУЛЯЕВ, С.И. ВОЙНОВ,
П.Ю. АНТИПОВ, О.А. ГОЛИШЕВ, С.В. ДОЛИНСКИЙ*

V.V. SOKOLOV, A.M. GULYAEV, S.I. VOINOV, P.YU. ANTIPOV, O.A. GOLISHEV, S.V. DOLINSKY

АО «Кронштадт», Москва, Россия

Kronshtadt JSC, Moscow, Russia

skit988@mail.ru

В работе исследовано влияние макропор на механические характеристики при сжатии толстостенных углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии. Определен механизм разрушения толстостенного углепластика с содержанием пор более 1% при сжатии.

Ключевые слова: толстостенный углепластик, пористость, ультразвуковой контроль

In this paper, the effect of macropores on the mechanical characteristics during compression of thick-walled carbon fiber parts obtained by vacuum infusion has been studied. The mechanism of destruction of thick-walled carbon fiber reinforced plastic with a pore content of more than 1% under compression has been determined.

Keywords: carbon fiber composite, voids, ultrasonic testing

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-54-56

В настоящее время толстостенные конструкции из полимерных композиционных материалов (ПКМ), получаемые методом вакуумной инфузии, широко используются в самолетостроении. Типичным примером толстостенной углепластиковой конструкции является лонжерон – основной элемент продольного силового набора крыла самолета. Углепластиковые лонжероны активно используются в конструкциях современных пассажирских самолетов, а также беспилотных летательных аппаратов различных классов.

Одним из наиболее динамично развивающихся методов производства ПКМ является вакуумная инфузия. Суть метода заключается в следующем: в оснастку укладывается заданное количество слоев армирующего материала, затем на преформу устанавливается вакуумный пакет, внутри которого создается разрежение. В процессе вакуумной инфузии жидкое связующее распространяется в преформе по крупным каналам, образованным пересечением основных и уточных нитей, за счет наличия градиента давления в соответствии с законом Дарси. Также связующее за счет капиллярных сил заполняет микропустоты между филаментами нитей.

Изготовление толстостенных углепластиковых конструкций методом вакуумной инфузии сопряжено с необходимостью решения сложной технологической задачи по обеспечению условий пропитки преформы связующим, способствующих получению детали, не содержащей пор.

При вакуумной инфузии в готовом изделии могут образовываться поры двух типов: микропоры и макропоры. Ключевым фактором, определяющим структуру пор, является скорость пропитки. При низкой скорости пропитки преформы за счет действия капиллярных сил связующее из полостей между нитями отводится в межфиламентное пространство, в результате чего в местах переплетения нитей образуются макропоры. Быстрое течение связующего внутри каналов, образованных пересечением основных и уточных нитей, приводит к формированию микропор в межфиламентном пространстве, где скорость движения связующего за счет капиллярных сил ниже [1–4].

Во многих исследованиях [5, 6] отмечается негативное влияние пористости на прочностные свойства ПКМ. В связи с чем

технология изготовления композитных деталей должна обеспечивать формирование монолитной, не содержащей пор структуры. В случае появления пор необходимо иметь данные по их влиянию на прочностные характеристики конструкции, что позволит принять решение о ее годности.

Вместе с этим следует учитывать, что повышенная пористость оказывает влияние не только на механические характеристики композита, но и на его эксплуатационные свойства. В тонкостенной конструкции, формируемой методом вакуумной инфузии, поры случайным образом могут соединиться в сквозные каналы (рис. 1) и нарушить ее герметичность. Эту особенность ПКМ следует учитывать при производстве деталей авиационного назначения, формирующих топливный бак. Следует отметить, что для толстостенных конструкций вероятность формирования сквозного канала ничтожно мала.

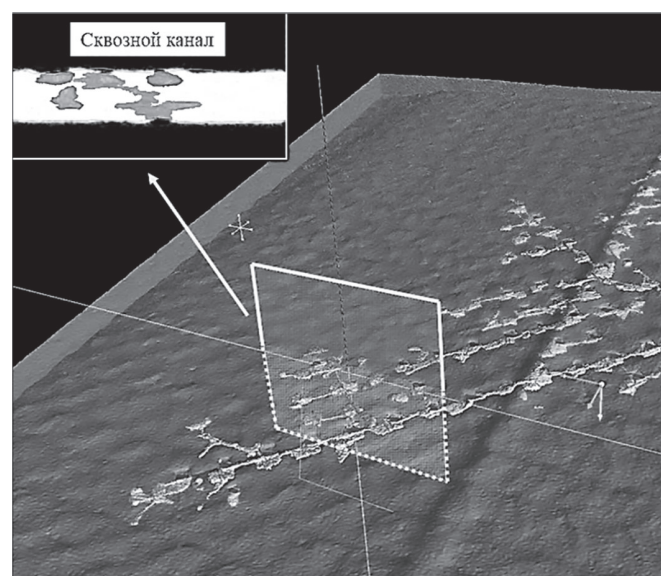


Рис. 1. Результаты компьютерной томографии фрагмента углепластиковой детали толщиной 1,5 мм.

Целью работы является оценка влияния пористости на механические характеристики при сжатии толстостенных углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований в работе использовали углепластиковую пластину толщиной ~ 13 мм, сформованную методом вакуумной инфузии на основе ткани 21701, однонаправленной ленты 10524, а также эпоксидного связующего Т26, произведенных ООО «Итекма».

Определение прочности при сжатии образцов углепластика выполняли в соответствии с ГОСТ Р 56812-2015 на испытательной машине Tinius Olsen серии ST.

Для качественной и количественной оценки пористости материала в работе использовались следующие методы:

- оптическая микроскопия;
- ультразвуковой контроль (УЗК);
- рентгеновская компьютерная томография (РКТ).

Микрофотографии срезов углепластика были получены при помощи инвертированного металлографического микроскопа Olympus GX53.

Ультразвуковые исследования образцов проводились с помощью дефектоскопа Olympus OmniScan SX и ультразвуковых пьезоэлектрических преобразователей с технологией фазированных решеток 5L64 A12 и 2.25L64 A12 при частотах 5 и 2,25 МГц соответственно. За основной критерий наличия пористости в материале при использовании ультразвукового метода, при прочих равных, была выбрана амплитуда донного сигнала. Эффективная отражающая поверхность пор слишком мала, чтобы выявлять их в виде отдельных сигналов в толщине материала, однако концентрация таких пор вызывает эффект рассеивания и затухания ультразвуковой волны. Исследования методом рентгеновской компьютерной томографии проводились на томографе General Electric v|tome|x m300 с микрофокусной трубкой.

Метод УЗК обладает высокой производительностью при проведении контроля и позволяет определить расположение и форму пористого участка с погрешностью не более 3 мм. Метод РКТ позволяет зафиксировать фактическое расположение пор по толщине материала и проводить количественную оценку содержания пор.

Результаты и их обсуждение

Первостепенной задачей, которая была решена в ходе данного исследования, являлось получение пластины из углепластика с повышенной пористостью.

Учитывая, что скорость пропитки преформы является одним из факторов, определяющих объемное содержание пор в материале, а также их тип, было принято решение посредством варьирования данного параметра обеспечить формирование пористой структуры углепластика. Скоростью пропитки можно управлять при помощи использования различных схем установки вспомогательных материалов. В частности, увеличив расстояние между распределительной сеткой и приемной магистралью, можно снизить скорость распространения связующего по преформе. В соответствии с этим пористость в углепластиковой пластине была обеспечена посредством применения схемы установки вспомогательных материалов (в частности, распределительной сетки), не обеспечивающей качественную пропитку преформы. То есть система пор, сформировавшаяся в изготовленной пластине, являлась следствием технологических отклонений, а, следовательно, полностью имитировала поры, появляющиеся в композитных деталях при их изготовлении вакуумной инфузией.

Первичное исследование полученной пластины ультразвуковым методом показало наличие в ней зон с повышенной пористостью. В связи с тем, что, помимо пор, на амплитуду донного сигнала оказывает влияние множество других факторов, ультразвуковой контроль не может быть использован для количественной оценки пористости. С целью определения объемного содержания пор в пластине была выполнена ее компьютерная томография. Результаты РКТ показали, что содержание пор в углепластике находится в пределах от 0,5 до 4,0%. Сравнение результатов РКТ и УЗК обнаружило их высокую сходимость и достоверность с точки зрения выявления зон с повышенной пористостью (рис. 2).

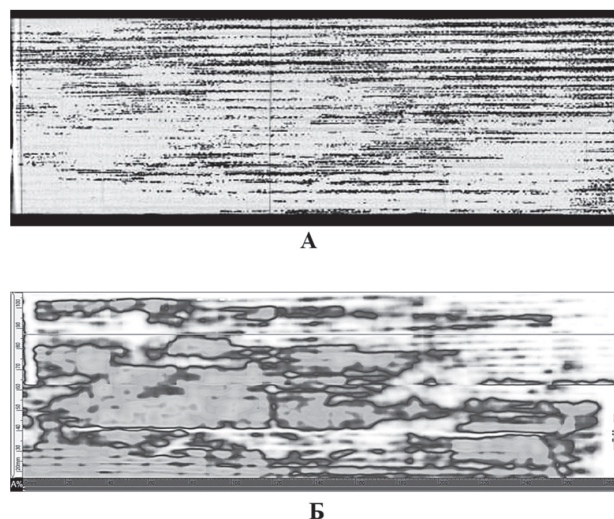


Рис. 2. Сравнение результатов РКТ (А) и УЗК (Б).

Для определения типа пор, сформировавшихся в углепластиковой пластине, был проведен анализ ее микроструктуры, результаты которого приведены на рис. 3.

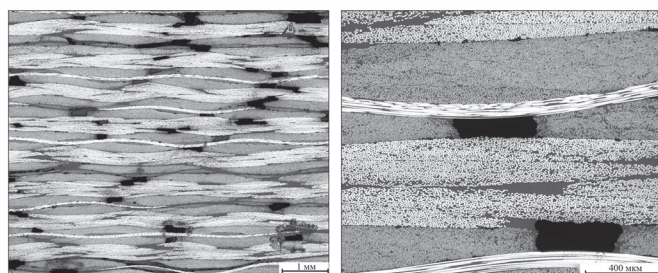


Рис. 3. Микрофотографии изготовленного толстостенного углепластика.

Из рис. 3 видно, что в композите присутствуют макропоры с габаритами до ~ 600 мкм, расположенные в межслойном пространстве и в местах переплетения нитей. Наличие макропор является свидетельством низкой скорости пропитки преформы.

На основании результатов РКТ из изготовленной пластины были вырезаны образцы с различным объемным содержанием пор (от 0,5 до 3,5%) для определения их прочности при сжатии. Объемное содержание пор в каждом образце находилось в пределах $\pm 0,2\%$.

На рис. 4 приведена зависимость прочности толстостенного углепластика при сжатии от объемного содержания пор в образце.

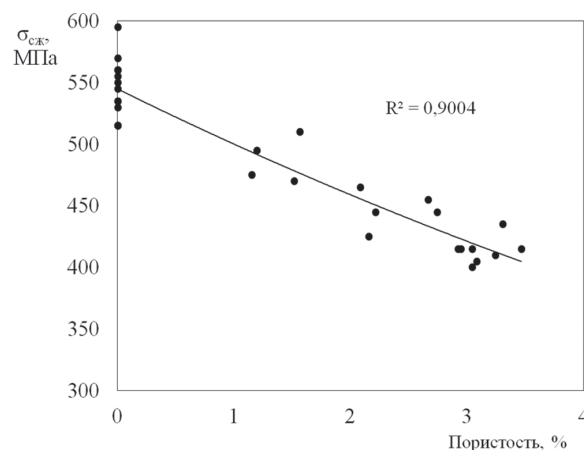


Рис. 4. Зависимость прочности толстостенного углепластика при сжатии от объемного содержания пор в образце.

Из рисунка видно, что с увеличением пористости от 0 до 3,5% прочность углепластика монотонно снижается на 27%. Точки, полученные при испытании образцов, концентрируются вблизи расчетной прямой, о чем свидетельствует высокий коэффициент корреляции – 0,9. Вместе с тем по мере увеличения пористости происходит изменение механизма разрушения углепластика. При содержании пор до 0,1% разрушение образцов было инициировано межслойным растрескиванием связующего [7], что видно на фотографии испытанного образца (рис. 5). Механизм разрушения ПКМ, объем пор в котором превышает 1%, при сжатии приведен на

рис. 6. При сжатии углепластика филаменты, граничащие с порой, отслаиваются от связующего и изгибаются в сторону данной поры, после чего происходит их разрушение. Вслед за этим изгибаются и разрушаются соседние филаменты. Начинается рост полосы сдвига (так называемого кинка) с изломом филаментов (рис. 7). Угол между осью волокон и плоскостью полосы сдвига примерно равен 45° . В результате углепластик полностью разрушается.

В результате данной работы установлено влияние макропор, образующихся в структуре толстостенного ПКМ на основе углеродных волокон, на его прочностные характеристики. Выявленные закономерности следует учитывать при оценке снижения прочности углепластиковых деталей в случае образования пор в их структуре из-за нарушения технологического процесса пропитки преформы.



Рис. 5. Фотография разрушенного образца углепластика с объемным содержанием пор $\sim 0,1\%$.



Рис. 6. Механизм разрушения пористого углепластика при сжатии, где 1 – связующее; 2 – филамент; 3 – пора.

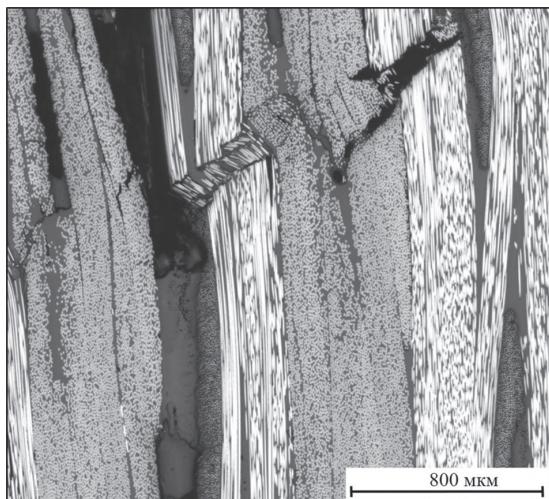


Рис. 7. Микрофотография разрушенного образца углепластика с объемным содержанием пор $\sim 3\%$.

Заключение

1. Установлены закономерности, связывающие содержание макропор в толстостенном углепластике и его прочность. Показано, что с увеличением пористости от 0 до $3,5\%$ прочность углепластика при сжатии монотонно снижается на 27% . Разрушение углепластика с объемным содержанием пор более 1% протекает по следующему механизму: при сжатии композита филаменты, граничащие с порой, отслаиваются от связующего и изгибаются в сторону данной поры, после чего происходит их разрушение. Вслед за этим изгибаются и разрушаются соседние филаменты, начинается рост полосы сдвига. В результате углепластик полностью разрушается.

2. Сравнительный анализ результатов ультразвукового контроля и рентгеновской компьютерной томографии показал их высокую сходимость и достоверность с точки зрения выявления зон с повышенной пористостью в углепластиковых деталях.

Литература

1. M. Mehdikhani, L. Gorbatikh, I. Verpoest, S. Lomov. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance // *Journal of Composite Materials*. – 2019. – Vol. 53(12). – P. 1579–1669.
2. J. Sébastien Leclerc, E. Ruiz. Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding // *Composites: Part A*. – 2008. – №39. – P. 1859 – 1868.
3. М.И. Душин, К.И. Донецкий, Р.Ю. Караваев, И.А. Коротков. Некоторые особенности жидкостного формования полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. – 2017. – №2 (50). – С. 54–64.
4. S.M. Sisodia, S.C. Garcea, A.R. George, D.T. Fullwood, S.M. Spearling, E.K. Gamstedt. High-resolution computed tomography in resin infused woven carbon fibre composites with voids // *Composites Science and Technology*. – 2016. – №131. – P. 12–21.
5. Xueshu L., F. Chen. Review of Void Formation and its Effects on the Mechanical Performance of Carbon Fiber Reinforced Plastic // *ENGINEERING TRANSACTIONS*. – 2016. – 64(1). – P. 33–51.
6. А.С. Бойчук, В.Ю. Чертищев, И.А. Диков, А.С. Генералов. Оценка возможности определения пористости в углепластике ультразвуковым теньевым методом // *Труды ВИАМ*. – 2017. – №7 (55). – С. 102–109.
7. J.A. D'haen, M. May, C. Boegle, S. Hiermaier. Damage Evolution Analysis on Compression-Loaded Multidirectional Carbon Fiber Laminates Using Ex-Situ CT Scans // *J. Compos. Sci.* – 2022. – №6, 63. – P. 1–7.

Двойное последовательное шейкообразование в сшитом полиэтилене

Double sequential necking in cross-linked polyethylene

А.Г. ДЕМЕНТЬЕВА¹, Т.А. КУЗНЕЦОВА², В.В. КОВРИГА³

A.G. DEMENTIEVA¹, T.A. KUZNETSOVA², V.V. KOVRIGA³

¹ ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

² АО «Завод АНД ГАЗТРУБПЛАСТ», Москва, Россия

³ ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО», Москва, Россия

¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

² AND Gaztrubplast plant, Moscow, Russia

³ POLYMERTEPLO Group, Moscow, Russia

anna.dementeva@polyplastic.ru

Изучено явление двойного последовательного шейкообразования при гидравлических испытаниях сшитого полиэтилена. Показано, что естественная кратность вытяжки, формирующаяся в условиях двойного шейкообразования на первом и втором этапе, меняется в диапазоне от двух до семи.

Ключевые слова: двойное последовательное шейкообразование, естественная кратность вытяжки, полиэтилен

The phenomenon of double sequential neck formation during hydraulic tests of cross-linked polyethylene has been studied. It is shown that the extension ratio, formed under conditions of double neck formation at the first and second stages, varies in the range from 2 to 7.

Keywords: double sequential neck formation, natural extension ratio, polyethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-57-60

При анализе увеличения эластичности (рост значения относительного удлинения) стенок газовых труб при длительных сроках эксплуатации в качестве обоснования было предложено двойное последовательное шейкообразование [1]. Двойное последовательное шейкообразование обеспечивает высокий процент удлинения – 1100%, в то время как одиночное шейкообразование обеспечивает удлинение 500%.

Двойное последовательное шейкообразование наблюдалось ранее при испытаниях на растяжение нескольких видов термопластичных материалов, например, полиамида (ПА). Однако в литературе нет данных по двойному шейкообразованию полимерных трубных материалов. Первое упоминание о двойном последовательном шейкообразовании полимерных трубных материалов отмечено в работе В.Г. Колбая [2], в которой было показано существование такого шейкообразования в зоне разрушения при гидравлических испытаниях.

Для подтверждения существования двойного последовательного шейкообразования был проведен поиск дополнительных объектов исследования. В испытательной лаборатории ООО «Завод АНД Газтрубпласт» были отобраны четыре образца труб из сшитого полиэтилена, проявившие двойное шейкообразование в результате гидравлических испытаний (рис. 1). Исследуемые образцы труб отличались по диаметру и толщине стенки. На рис. 1 видно, что образцы имеют две зоны пластического разрушения, выраженные в виде двух тонких слоев. Зона вторичной вытяжки во всех случаях располагается вдоль линии разрушения материала, перешедшего в шейку. Основным показателем шейкообразования – «естественная кратность вытяжки» (ЕКВ) – определялся значениями относительной деформации по толщине образовавшейся «пленки» согласно методике, описанной в [3]. Значение ЕКВ выражено в относительных единицах, аналогично параметру «коэффициент вытяжки», определяемому по [4].

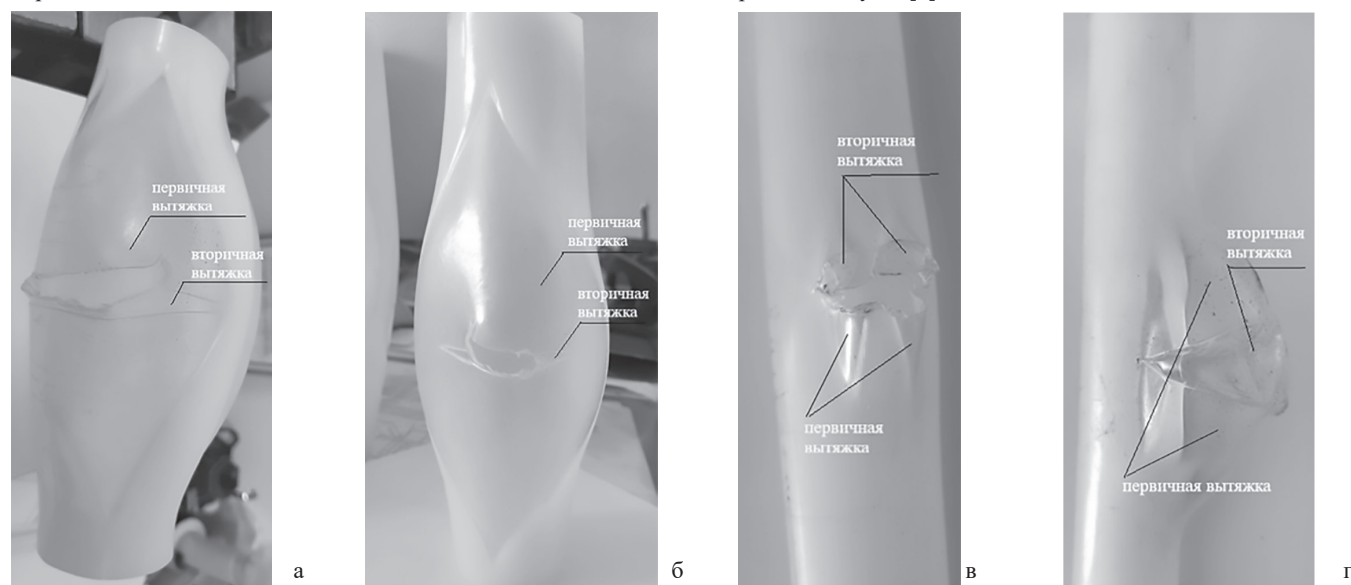


Рис. 1. Образцы исследуемых труб из сшитого полиэтилена с двойным последовательным шейкообразованием. а – образец большой 1 (№ОБ₁); б – образец большой 2 (№ОБ₂); в – образец малый 1 (№ОМ₁); г – образец малый 2 (№ОМ₂).

Таблица 1. Результаты измерений и значения ЕКВ₁ и ЕКВ₂ на образце №ОБ₁.

Первичная вытяжка					Вторичная вытяжка					
Толщина стенки образца изначаль- ная, мм	Толщина стенки образца в зоне первичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₁ **	ЕКВ ₁ среднее	Толщина образца в зоне вторичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₂			ЕКВ ₂ среднее
							При толщине вытяжки второй зоны 0,69 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,55 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,6 мм	
5,44 5,11 5,275*	2,09	1.1	2,52	2,8	0,69	5.1	3,03	3,80	3,48	3,43
	1,90	2.1	2,78				2,75	3,45	3,17	
	1,85	2.2	2,85				2,68	3,36	3,08	
	1,95	2.3	2,71				2,83	3,55	3,25	
	2,04	3.1	2,59				2,96	3,71	3,40	
	1,85	3.2	2,85				2,68	3,36	3,08	
	1,95	3.3	2,71				2,83	3,55	3,25	
	1,90	4.1	2,78				2,75	3,45	3,17	
	1,92	4.2	2,75				2,78	3,49	3,20	
	2,13	4.3	2,48				3,09	3,870	3,55	
	2,23	4.4	2,37				3,23	4,05	3,72	
							2,87*	3,6*	3,3*	
	* среднее значение									
**по средней толщине стенки образца изначальной										

Таблица 2. Результаты измерений и значения ЕКВ₁ и ЕКВ₂ на образце №ОБ₂.

Первичная вытяжка					Вторичная вытяжка					
Толщина стенки образца изначальная, мм	Толщина стенки образца в зоне первичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₁ **	ЕКВ ₁ среднее	Толщина образца в зоне вторичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₂			ЕКВ ₂ среднее
							При толщине вытяжки второй зоны 0,85 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,88 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,90 мм	
4,28 4,31 4,23 4,24 4,27*	1,9	1.1	2,25	2,5	0,85 0,88 0,90	5.1 5.2 5.3	2,24	2,16	2,11	2,08
	1,82	1.2	2,35				2,14	2,07	2,02	
	1,87	1.3	2,28				2,20	2,13	2,08	
	1,97	1.4	2,17				2,32	2,24	2,19	
	2,2	2.1	1,94				2,59	2,50	2,44	
	1,6	2.2	2,67				1,82	1,78	1,78	
	1,5	2.3	2,85				1,88	1,70	1,67	
	1,5	2.4	2,85				1,76	1,70	1,67	
	1,8	3.1	2,37				1,76	2,05	1,67	
	1,9	3.2	2,25				2,12	2,16	2,00	
	1,4	3.3	3,05				2,24	2,16	2,11	
	1,8	4.1	2,37				2,24	1,59	1,56	
	1,7	4.2	2,51				1,65	2,05	2,00	
	1,8	4.3	2,37				2,12	2,05	2,00	
							2,12	1,93	1,89	
							2,00	2,05	2,00	
							2,12	2,01*	1,97*	
							2,08*			
* среднее значение										
**по средней толщине стенки образца изначальной										

Необходимо отличать двойное последовательное шейкообразование от образования двух одновременно распространяющихся шеек на образце при испытании на растяжение по ГОСТ 11262 [5]. Пример такого образца с двумя шейками представлен на рис. 2.

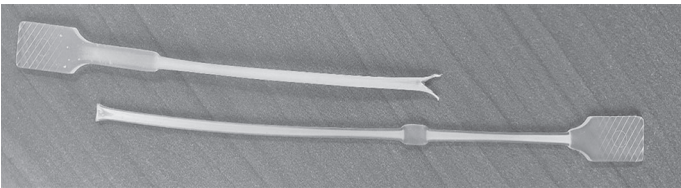


Рис. 2. Образец полимерной трубы с двумя одновременно распространяющимися шейками.

Для анализа зоны разрушения были проведены измерения толщин зон первичного и вторичного шейкообразования отобранных образцов, а также расчеты значений естественной кратности вытяжки для каждой из зон – ЕКВ₁ и ЕКВ₂. Схематические изображения разворота поверхности труб в плоскости с расположением точек измерения представлены на рис. 3–6. Результаты измерений толщин стенок всех четырех образцов в зонах первич-

ной и вторичной вытяжки, а также рассчитанные значения ЕКВ₁ и ЕКВ₂ представлены в таблицах 1–4 соответственно.

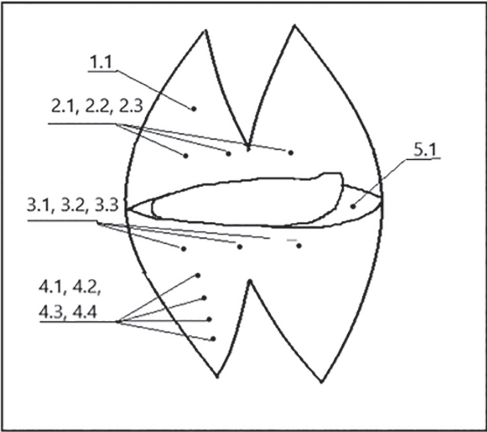


Рис. 3. Схематическое изображение зоны первичной и вторичной вытяжки образца № ОБ₁.

Таблица 3. Результаты измерений и значения ЕКВ₁ и ЕКВ₂ на образце №ОМ₁.

Первичная вытяжка					Вторичная вытяжка					
Толщина стенки образца изначальная, мм	Толщина стенки образца в зоне первичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₁ **	ЕКВ ₁ среднее	Толщина образца в зоне вторичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₂			ЕКВ ₂ среднее
							При толщине вытяжки второй зоны 0,15 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,17 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,14 мм	
2,20 2,21 2,22 2,21*	0,55	1,1	4,02	3,79	0,15	5.1	3,67	3,24	3,93	3,87
	0,50	1,2	4,42				3,33	2,94	3,57	
	0,50	1,3	4,42				3,33	2,94	3,57	
	0,57	2,1	3,89				3,80	3,35	4,07	
	0,66	2,2	3,35				4,40	3,88	4,71	
	0,83	2,3	2,66				5,53	4,88	5,93	
	0,57	3,1	3,89				3,80	3,35	4,07	
	0,53	3,2	4,17				3,53	3,12	3,79	
	0,63	3,3	3,51				4,20	3,71	4,50	
	0,55	4,1	4,01				3,67	3,24	3,93	
	0,67	4,2	3,29				4,47	3,94	4,79	
	0,57	4,3	3,89				3,80	3,35	4,07	
							3,96*	3,50*	4,24*	
	* среднее значение									
**по средней толщине стенки образца изначальной										

Таблица 4. Результаты измерений и значения ЕКВ₁ и ЕКВ₂ на образце №ОМ₂.

Первичная вытяжка					Вторичная вытяжка									
Толщина стенки образца изначальная, мм	Толщина стенки образца в зоне первичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₁ **	ЕКВ ₁ среднее	Толщина образца в зоне вторичной вытяжки, мм	Порядковый номер точки измерения	ЕКВ ₂		ЕКВ ₂ среднее					
							При толщине вытяжки второй зоны 0,10 мм	При толщине вытяжки второй зоны 0,14 мм						
2,40 2,42 2,30 2,43 2,39*	0,71	1.1	3,37	3,57	0,11	5.1	7,10	5,07	6,88					
	0,62	1.2	3,85				6,20	4,43						
	0,77	1.3	3,10				7,70	5,50						
	0,68	1.4	3,51				6,80	4,86						
	0,63	2.1	3,79				6,30	4,50						
	0,63	2.2	3,79				6,30	4,50						
	0,70	2.3	3,41				7,00	5,00						
	0,65	2.4	3,68				6,50	4,64						
	0,90	3.1	2,66				9,00	6,43						
	0,69	3.2	3,46				6,90	4,93						
	0,77	3.3	3,10				7,70	5,50						
	0,65	4.1	3,68				6,50	4,64						
	0,63	4.2	3,79				6,30	4,50						
	0,60	4.3	3,98				6,00	4,29						
							6,88*	4,91*						
	* среднее значение													
	**по средней толщине стенки образца изначальной													

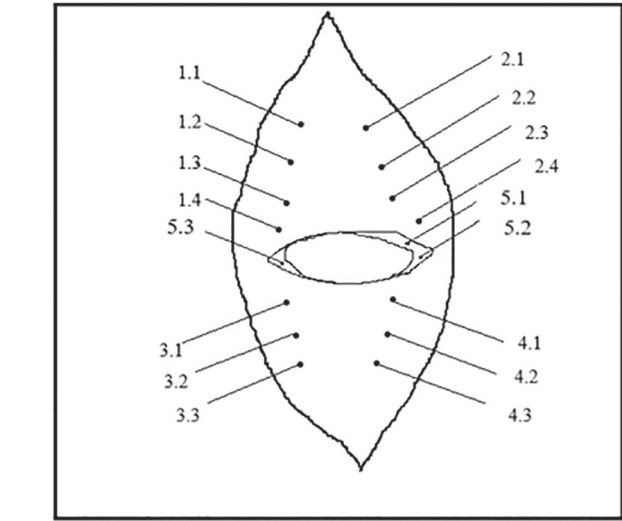


Рис. 4. Схематическое изображение зоны первичной и вторичной вытяжки образца № ОБ₂.

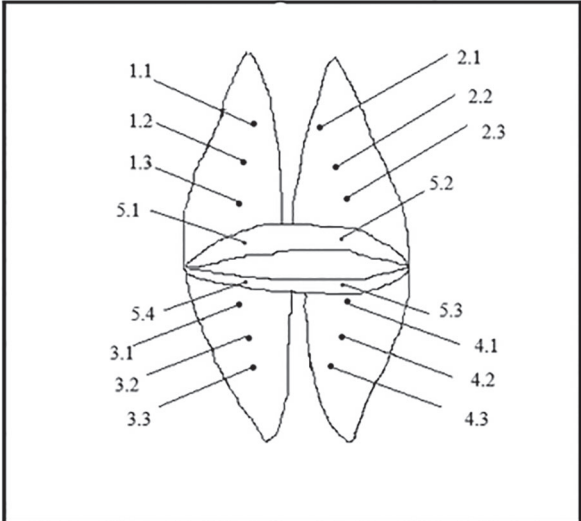


Рис. 5. Схематическое изображение зоны первичной и вторичной вытяжки образца № ОМ₁.

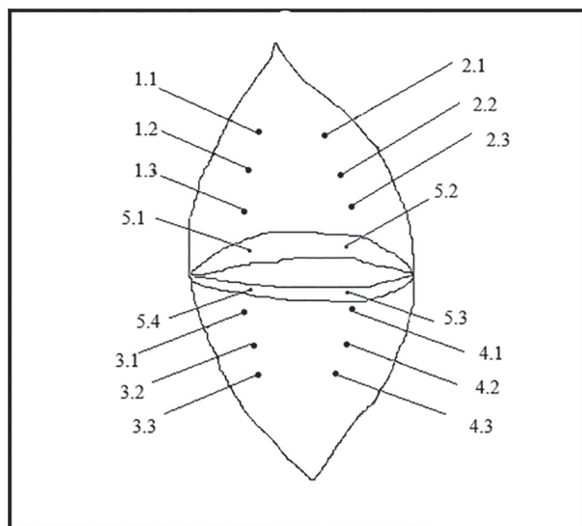


Рис. 6. Схематическое изображение зоны первичной и вторичной вытяжки образца № ОМ₂.

По результатам расчетов естественной кратности вытяжки для каждого образца было рассчитано среднее значение EKB_1 и EKB_2 с величиной стандартного отклонения (таблица 5).

Таблица 5. Средние значения EKB_1 и EKB_2 со значением стандартного отклонения.

№ Образца	EKB_1	EKB_2
ОБ ₁	$2,8 \pm 0,16$	$3,43 \pm 0,21$
ОБ ₂	$2,5 \pm 0,30$	$2,08 \pm 0,25$
ОМ ₁	$3,79 \pm 0,50$	$3,87 \pm 0,62$
ОМ ₂	$3,57 \pm 0,36$	$6,88 \pm 0,80$

Учитывая, что величина ЕКВ реализуется при вытяжке, вызывающей последовательное уменьшение толщины пленки в зоне шейкообразования, можно рекомендовать использование максимальных значений ЕКВ.

В связи с тем, что после вытяжки материал труб существенно изменял прозрачность, была определена кристалличность полиэтилена в различных областях вытяжки. В таблице 6 представлены результаты определения кристалличности методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), вычисленные согласно [6].

Таблица 6. Значение кристалличности образцов труб.

№ Образца	Степень кристалличности в различных областях образцов, %					
	Тело трубы		Зона первичной вытяжки		Зона вторичной вытяжки	
	1-й нагрев	2-й нагрев	1-й нагрев	2-й нагрев	1-й нагрев	2-й нагрев
ОБ ₁	51,73	49,86	51,74	51,16	50,09	50,15
ОБ ₂	50,05	50,39	42,78	44,33	50,18	50,74
ОМ ₁	50,15	51,99	32,35	34,23	37,26	43,17
ОМ ₂	51,78	52,19	48,47	51,65	51,23	52,57

Как видно из таблицы 6, на образцах ОБ₂ и ОМ₁ происходит потеря кристалличности при переходе к зоне первичной вытяжки на 15% и 35% соответственно. При этом в образце ОМ₁ при переходе от зоны первичной вытяжки к зоне вторичной вытяжки кристалличность несколько увеличивается – на 8%. Таким образом, можно сказать, что в процессе двойного последовательного шейкообразования степень кристалличности материала образцов труб в целом сохраняется.

Авторы статьи выражают благодарность начальнику отдела исследования структуры и свойств полимерных материалов, Иванову А.Н. за помощь в определении кристалличности.

Литература

- Дементьева А.Г., Кузнецов А.В., Веселова Е.В., Потапов Е.Э., Коврига В.В. Исследование роста эластичности в газовых полиэтиленовых трубах при длительном старении. – Пластические массы, 2022, №11–12, с. 51–52.
- Пластическое разрушение полиэтиленовых труб с различными сроками эксплуатации. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук В.Г. Колбая. Москва, 2017.
- Стандарт ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» СТО 73011750-012-2014 Пластмассы. Метод определения параметров зоны пластического разрушения полимерных труб.
- ГОСТ ISO 18488-2023 Полиэтилен для трубопроводных систем. Определение модуля деформационного упрочнения.
- ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение
- ГОСТ Р 56757-2015 (ИСО 11357-7:2002) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 7. Определение кинетики кристаллизации