



Структура и свойства	
◇ Обобщенная номограмма для определения типа структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами. К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов	3
◇ Особенности экструзии пленок из смесей ПЭНП и ЛПЭНП современных марок. О.И. Абрамушкина, Г.А. Батухин	6
◇ Молекулярно-массовое распределение модифицированных имидазолинами алкилфенолформальдегидных олигомеров. М.Н. Амирасланова, Н.Р. Абдуллаева, Р.В. Алиева, Н.Р. Бекташи, Л.И. Алиева, Р.А. Рустамов, Ш.Р. Алиева, П.Э. Исаева	11
◇ Исследование реологических свойств экструдированных композитов на основе СВМПЭ. М.Н. Кондаков, О.В. Гоголева, П.Н. Петрова, Е.С. Колесова	15
◇ Исследование свойств комбинированных многослойных полимерных материалов для воздухоплавательной техники. А.А. Ефремова, Н.М. Чалая, Т.А. Иваненко, И.Н. Цапенко, А.А. Щепелев	19
Синтез и технология	
◇ Механизм инициирования катионной полимеризации этилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2 на квантовом уровне. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, М.И. Арцис, В.С. Белоусова	24
◇ Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов. А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Р.А. Хараева, З.Л. Бесланеева, М.Б. Бегиева	27
◇ Исследование возможности регулирования свойств жестких пенополиуретанов олигомерными фурансодержащими аммониевыми основаниями. Р.И. Адилев, М.Г. Алимухамедов, Ф.А. Магруппов	31
◇ Модификация полибутилентерефталата добавками простых и сложных полифениленэфироксиматов. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Г.М. Данилова-Волковская	34
Анализ и методы расчёта	
◇ Влияние соляного тумана на истираемость термопластичных полиуретанов. А.А. Колесников, Е.С. Бокова, А.В. Дедов	37
Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства. Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.А. Петренко, А.А. Ульяновкина, Н.В. Смирнова	40
Применение	
◇ Оксифторированный полиэтилентерефталат для емкостей для хранения жидкостей. В.А. Захарова, Е.Д. Никишин, А.В. Дедов	44
◇ Пластизолы на основе поливинилового спирта и их применение для производства товаров детского ассортимента. Е.С. Бокова, А.Н. Полетаева, Г.М. Коваленко, Н.В. Евсюкова, С.А. Сафонова	48
Информация	
◇ Анонс: новая монография «Анаэробные адгезивы: состав, свойства, применение»	52

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

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

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Гориловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 10.03.2024 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 242

Обобщенная номограмма для определения типа структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами

Generalized nomogram for determining the type of structure and composition of fire-resistant polymer composite materials with fire-retardant fillers

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
г. Москва, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education

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

kr-otaku@mail.ru

Предлагается обобщенная номограмма для проектирования типа структуры и составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с наполнителями-антипиренами, с высокой стойкостью к горению и высоким значением кислородного индекса (КИ), на примере полимерного композита на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и гидроксида магния марки ЭкоПирен.

Номограмма объединяет в единое целое ранее полученные зависимости по расчету и организации разного типа структуры ДНПКМ и данные по стойкости к горению и значениям кислородного индекса.

Ключевые слова: номограмма, полимерные композиционные материалы, горючесть, кислородный индекс

A generalized nomogram for designing the type of structure and compositions of dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) with flame retardant fillers having high combustion resistance and a high oxygen index (OI) is proposed on the example of polymer composite based on ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and magnesium hydroxide of EcoPyrene brand.

The nomogram combines into a single whole the previously obtained dependencies for the calculation and organization of different types of structure of DFPCM and data on combustion resistance and OI values.

Keywords: nomogram, polymer composite materials, combustibility, oxygen index

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-3-5

Создание негорючих полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенной стойкостью к горению и низкой токсичностью выделяемых при горении газообразных веществ является актуальной задачей полимерного материаловедения.

Впервые в работе [1] на примере дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сополимера этилена с винилацетатом (сэвилен, СЭВА) и гидроксида магния марки ЭкоПирен (ЭП), используемого в качестве безгалогенного наполнителя-антипирена, были получены зависимости кислородного индекса (КИ) и стойкости к горению от обобщенных (Θ) и приведенных параметров дисперсной структуры, а также от типа структуры (разбавленные – РС, низконаполненные – ННС, средне-наполненные – СНС-1 и СНС-2 и высоконаполненные системы – ВНС).

Установлено, что для структуры ДНПКМ типа СНС-2 и ВНС при обобщенном параметре $\Theta \leq 0,40$ об.д. достигается максимальная стойкость к горению (категория ПВ-0), а значение КИ возрастает примерно в 2 раза (до 40%) по сравнению с полимерной матрицей (20,5%).

Приведены критерии для получения стойких к горению ДНПКМ на основе СЭВА с КИ = 20,5% и гидроксида магния (брусит) – объем выделяющихся паров воды (V_{H_2O}) при разложении наполнителя-антипирена – не менее 250 мл на 1 г композиционного материала и не менее 600 мл на 1 г полимера.

Представлен алгоритм расчета обобщенных параметров, составов и создания ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры, высокой стойкостью к горению (ПВ-0) и значением КИ.

Целью настоящей работы является разработка обобщенной номограммы на основе установленных фундаментальных закономерностей [1, 2] для проектирования составов ДНПКМ с на-

полнителями-антипиренами, разными типами дисперсной структуры с высокой стойкостью к горению и значением кислородного индекса (КИ).

В качестве примера для построения номограммы использовали данные, полученные для ДНПКМ на основе сэвилена марки 11306-075 (СЭВА), с ПТР = 8 г/10 мин., компании ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), и разных марок наполнителя-антипирена ЭкоПирен на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$, предоставленных компаниями ООО «РГХО», производящей порошкообразный наполнитель-антипирен из минерала брусита, добываемого в ЕАО (Россия). ЭкоПирен является эффективным минеральным антипиреном и поглотителем дыма для полимерных компаундов.

Процесс термического разложения гидроксида магния разных марок ЭП и выделение воды изучали методом дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия).

Нагрев осуществляли в интервале от 25 до 997°C при скорости нагрева 10 град/мин, масса образцов составляла 50 ± 5 мг. За эталонный образец принимали корунд Al_2O_3 . Эксперимент проводили в инертной среде, а также в среде воздуха со скоростью подачи азота или азота/воздуха 100 мл/мин.

Для построения обобщенной номограммы были получены ТГ-кривые для наполнителя ЭкоПирен различных марок (рис. 1).

Полученные для частиц $Mg(OH)_2$ разного размера при одинаковой массе навески (50 ± 5 мг) данные по потерям массы и выделению структурной воды показывают, что в условиях разложения они практически не зависят от диаметра частиц (различие менее 2%). Так, выше 750°C (до 997°C) при разложении минерала брусита формируется твердый коксовый остаток (КО), который

в основном состоит из оксида магния (85%), диоксида кремния (10%) и оксида кальция (5%). Для частиц с диаметром от 3 до 45 мкм масса КО составляет 0,68–0,69 мг/г, а для ультрадисперсных частиц с диаметром 100–200 нм – 0,67 мг/г [1, 2]. Уменьшение размера частиц гидроксида магния с 45 мкм до 100–200 нм практически не оказывает влияния на величину КО, которая составляет 67–69%.

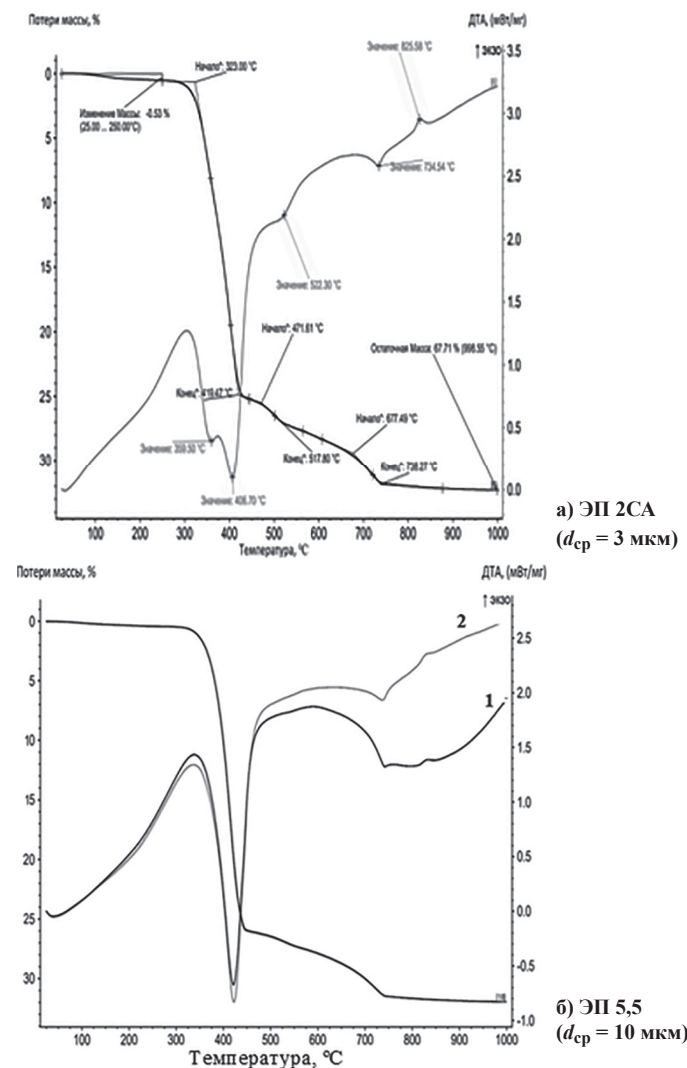


Рис. 1. Кривые ТГА и ДТА для гидроксида магния различных марок с частицами разного размера: 1 – на воздухе, 2 – в азоте.

На примере частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром 10 мкм представлены данные, полученные в разных средах – в азоте и на воздухе. Показано, что среда проведения эксперимента практически не оказывает влияния на процесс дегидратации $Mg(OH)_2$ (рис. 1 б).

В работе [1] из данных ТГ было рассчитано количество выделяющихся паров воды из наполнителя-антипирена (брусит), которое зависит от диаметра частиц и достигает своего максимального значения ($V_{H_2O} \approx 425$ мл/г) при диаметре частиц более 10 мкм.

Для расчета обобщенного параметра дисперсной структуры (θ , об.д.) и построения ДНПКМ с заданным типом структуры определяли максимальное содержание наполнителя-антипирена

(параметр ϕ_m), который для макрочастиц с диаметром 10 мкм достигает 0,62 об.д. [3].

Проектирование дисперсной структуры разных типов с различными обобщенными параметрами и составом ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов разных марок ЭкоПирен проводили согласно разработанному ранее алгоритму [3].

Содержание дисперсного наполнителя-антипирена (ϕ_n , об.д.) с известным параметром ϕ_m , которое обеспечивает формирование ДНПКМ с заданным типом структуры (классификация по структурному принципу – обобщенный параметр θ), рассчитывали по формуле [3]:

$$\phi_n = (1 - \theta) \phi_m, \text{ где}$$

θ – доля полимерной матрицы, формирующей непрерывные прослойки между дисперсными частицами наполнителя в ДНПКМ, об.д.

Ниже приведены составы ДНПКМ с наполнителем-антипиреном марки ЭП 10R ($d_{cp} = 25$ мкм, $\phi_m = 0,60$ об.д.) и разными типами структур, использованные для проведения экспериментальных исследований:

РС	с $\theta = 0,95$ об.д. и $\phi_n = 0,03$ об.д.;
ННС	с $\theta = 0,75$ об.д. и $\phi_n = 0,15$ об.д.;
СНС-1	с $\theta = 0,60$ об.д. и $\phi_n = 0,24$ об.д.;
СНС-1	с $\theta = 0,50$ об.д. и $\phi_n = 0,30$ об.д.;
СНС-2	с $\theta = 0,45$ об.д. и $\phi_n = 0,33$ об.д.;
СНС-2	с $\theta = 0,30$ об.д. и $\phi_n = 0,42$ об.д.;
ВНС	с $\theta = 0,20$ об.д. и $\phi_n = 0,48$ об.д.;

Для определения кислородного индекса (КИ) по ГОСТ 21793-76 и категории стойкости к горению по ГОСТ 28157-2018 (метод Б) из ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры методом литья под давлением получали стандартные образцы в виде бруска (длина 150 мм, ширина 10 мм, толщина 4 мм) на термопластавтомате ARBURG (Германия) при давлении литья 50 МПа, температуре расплава 200°C, температуре формы 30°C, времени выдержки под давлением 5 с и времени охлаждения 24 с.

Испытания ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры на стойкость к горению были проведены в отделении исследований и испытаний АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова».

Для исходной полимерной матрицы СЭВА были определены параметры горючести: КИ = 20,5% и категория стойкости к горению – ВН.

Результаты по стойкости к горению и параметру КИ для всех исследованных образцов ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 с наполнителем-антипиреном марки ЭкоПирен (ЭП 10R) приведены в таблице 1.

По результатам эксперимента самой высокой категорией стойкости к горению (ПВ-0) обладают ДНПКМ с содержанием гидроксида магния марки ЭП 10R не менее 0,36 об.д. (0,59 масс.д.), что соответствует типам дисперсной структуры СНС-2 ($\theta \leq 0,40$ об.д.) и ВНС ($\theta \leq 0,20$ об.д.).

По полученным данным была построена зависимость КИ = $f(\phi_n)$, а также впервые представлена для ДНПКМ зависимость КИ от обобщенного параметра дисперсной структуры (θ , об.д.), которая позволяет связать тип дисперсной структуры с параметром КИ и стойкостью к горению.

Таким образом, были получены основные зависимости для построения составов ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителя-антипирена марки ЭП 10R с заданным типом структуры $\phi_n = f(\theta)$; объема паров воды, выделяемых гидроксидом магния при разло-

Таблица 1. Тип структуры, обобщенные параметры, составы ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R, стойкость к горению и КИ.

Состав ДНПКМ	Тип структуры	Обобщенный параметр θ , об. д.	Содержание ЭП 10R (ϕ_n),		Категория стойкости к горению, ГОСТ 28157 – 2018	КИ, % ГОСТ 21793 – 76
			об. д.	масс. д.		
СЭВА марки 11306-075	–	1,0	–	–	ВН	20,5
СЭВА 11306-075 + ЭП 10R	РС	0,95	0,03	0,07	ВН	20,5
	ННС	0,75	0,15	0,31	ВН	21,0
	СНС-1	0,60	0,24	0,45	ПВ-2	22,0
		0,50	0,30	0,52	ПВ-2	26,0
	СНС-2	0,45	0,33	0,56	ПВ-1	37,0
		0,40	0,36	0,59	ПВ-0	40,0
		0,30	0,42	0,65	ПВ-0	40,0
	ВНС	0,20	0,48	0,70	ПВ-0	40,0

жении, от содержания наполнителя-антипирена на грамм ПКМ $V_{H_2O, ПКМ} = f(\varphi_n)$, и полимерной матрицы $V_{H_2O, ПМ} = f(\varphi_n)$; кислородного индекса от объема паров воды $KИ = f(V_{H_2O, ПКМ} \text{ или } V_{H_2O, ПМ})$ и $KИ$ от обобщенного параметра дисперсной структуры $KИ = f(\theta)$.

В предлагаемой для создания стойких к горению и имеющих высокий $KИ$ ДНПКМ на основе полимерных матриц и наполнителей-антипиренов на примере СЭВА и гидроксида магния (брусит) номограмме (рис. 2) обобщены в единое целое все основные полученные зависимости.

Номограмма (рис. 2) наглядно показывает последовательность создания разного типа структуры и составов ДНПКМ (первая четверть – $\varphi_n = f(\theta)$), что показано в работе [4]. Вторая четверть – $V_{H_2O, ПКМ}$; $V_{H_2O, ПМ} = f(\varphi_n)$ номограммы связана с разложением конкретного наполнителя-антипирена и выделением паров воды из ДНПКМ с разным типом структуры и состава. Завершают построение номограммы третья и четвертая четверти, которые связывают $KИ$ и стойкость к горению с эффектом разбавления газовой фазы в зоне горения за счет выделения объема паров воды при разложении наполнителя-антипирена $KИ = f(V_{H_2O, ПКМ} \text{ или } V_{H_2O, ПМ})$; и, наконец, представлена связь $KИ$ с обобщенным параметром дисперсной структуры (θ , об.д.) и типом структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

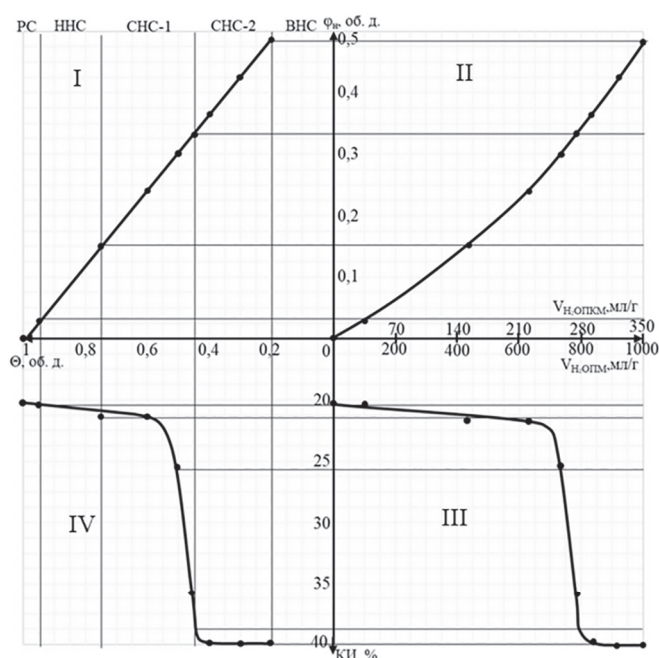


Рис. 2. Обобщенная номограмма для определения типа структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами.

Представленная обобщенная номограмма демонстрирует связь в единой взаимозависимой системе параметров, определяющих стойкость к горению: объем выделяющихся при разложении наполнителя-антипирена паров воды, $KИ$, типы структур и составы ДНПКМ, имеющих различную горючесть.

Таким образом, исследователю-технологу, проектирующему составы и структуру ДНПКМ с пониженной горючестью, несомненно, будет полезно наглядно решать проблему создания негорючих и трудногорючих полимерных материалов с наполнителями-антипиренами в форме связанных в единое целое отдельных задач.

Кроме того, разработка обобщенных номограмм для определения типа структуры и составов ДНПКМ будет способствовать развитию цифровизации технологии получения материалов со специальными свойствами.

Литература

1. Брехова К.А. Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах / К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. 2022. №7–8. С. 44–47. – DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47.
2. Брехова К.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния / К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин // Тонкие химические технологии. 2023. №2. С. 109–122. – DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122
3. Симонов-Емельянов И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. №6. С. 768–774. – DOI 10.31857/S0040357120060214.
4. Симонов-Емельянов И. Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015. №9–10. С. 29–36.

Особенности экструзии пленок из смесей ПЭНП и ЛПЭНП современных марок

Features of extrusion of films from blends of LDPE and LLDPE of modern grades

О.И. АБРАМУШКИНА¹, Г.А. БАТУХИН²

O.I. ABRAMUSHKINA¹, G.A. BATUKHIN²

¹ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

² «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ JSC “Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

² “MIREA – Russian Technological University” (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia
abramushkina@mail.ru

В работе проведено исследование реологических и вязкоупругих характеристик современных марок ЛПЭНП и их смесей с ПЭНП, предназначенных для производства пленочных изделий, а также проведена оценка механических характеристик пленок из них.

В результате изучения реологических свойств ЛПЭНП и ПЭНП установлено, что расплавы полимеров показывают типичное для псевдопластичных жидкостей поведение. Индекс течения для всех марок ЛПЭНП составлял 0,7–0,91, что говорит об узком ММР полимеров; ПЭНП имел индекс течения 0,56–0,57 и более высокую энергию активации вязкого течения, чем ЛПЭНП.

Вязкоупругие свойства полимеров оценивали по значению коэффициента разбухания (K_p) при двух температурах испытания. Показано, что K_p ПЭНП существенно превышал K_p для всех изученных марок ЛПЭНП при одинаковых скоростях или напряжениях сдвига. При этом повышение температуры имело незначительное влияние на величину K_p , как для ПЭНП, так и ЛПЭНП. Установлено, что увеличение содержания ПЭНП в смесях с ЛПЭНП ведет к росту K_p .

Анализ свойств при растяжении пленок, полученных из исходных полимеров и их смесей, показал, что характер изменения прочности и относительного удлинения при разрыве зависит от состава и вида ЛПЭНП разных производителей.

Максимальными прочностными показателями обладали пленки на основе м-ЛПЭНП марки LUCENE. Оптимальное содержание ПЭНП в смеси с ЛПЭНП зависит от вида ЛПЭНП и составляет не более 10–20 масс.%.

Ключевые слова: ЛПЭНП, смеси ЛПЭНП/ПЭНП, реологические свойства, экструзия пленок, коэффициент разбухания расплава, прочность пленок при растяжении

The study of rheological and viscoelastic characteristics of modern grades of LLDPE and their mixtures with LDPE, intended for the production of film products, as well as the evaluation of mechanical characteristics of films made of them have been carried out.

As a result of studying the rheological properties of LLDPE and LDPE, it was found that polymer melts show behavior typical of pseudoplastic liquids. The flow index for all grades of LLDPE was 0.78–0.91, which indicates a narrow MWD of polymers; LDPE had a flow index of 0.56–0.57 and a higher activation energy for viscous flow than LLDPE.

The viscoelastic properties of the polymers were assessed by the value of swelling coefficient (K_s) at two test temperatures. It is shown that the K_s of LDPE significantly exceeded that of all studied LLDPE grades at the same shear rates or shear stresses. The increase in temperature had an insignificant effect on the K_s value for both LDPE and LLDPE. It has been found that an increase in the content of LDPE in mixtures with LLDPE leads to an increase in K_s .

The analysis of tensile properties of films obtained from the original polymers and their blends showed that the character of change in strength and elongation at break depends on the composition and type of LLDPE from different manufacturers.

Films based on m-LLDPE of LUCENE brand had the maximum strength properties. The optimal content of LDPE in a mixture with LLDPE depends on the type of LLDPE and is no more than 10–20 wt.%.

Keywords: LLDPE, LLDPE/LDPE blends, film extrusion, rheological properties, melt swell ratio, film tensile strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-6-10

Широкое распространение линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) в производстве пленочных изделий в последнее время обусловлено, во-первых, доступностью отечественных марок ЛПЭНП, а также теми преимуществами, которые дает этот полимер. Пленки из ЛПЭНП обладают лучшими прочностными характеристиками, в частности, при растяжении и раздире, а также повышенной теплостойкостью по сравнению с пленками из ПЭНП. Пленочные изделия из ЛПЭНП могут подвергаться стерилизации, что немаловажно при использовании пленок для упаковки продуктов питания. Одним из существенных преимуществ является также снижение времени термической сварки при производстве пакетов из таких пленок [1, 2].

Однако переработка ЛПЭНП имеет определенные сложности, обусловленные узким молекулярно-массовым распределением и более высокой вязкостью [3] по сравнению с ПЭНП с близкими значениями ПТР. Это приводит к тому, что при критических значениях скоростей (напряжений) сдвига течение полимеров переходит в неустойчивый режим, что приводит к дефектам поверхности пленочных изделий [4]. Поэтому часто для улучшения технологических свойств при переработке применяют не чистый ЛПЭНП, а смеси с ПЭНП. Причем, если ранее использовали ЛПЭНП в качестве добавки [5, 6], то в настоящее время ЛПЭНП применяют как основной полимер с добавлением небольшого количества ПЭНП. Введение ПЭНП способствует улучшению стабильности

технологических свойств при переработке, оптических показателей, а также прочности расплава (продольной вязкости), что особенно важно при производстве пленок методом раздува рукава [4]. Кроме того, с увеличением содержания ПЭНП повышаются значения критических скоростей сдвига, что может способствовать повышению производительности пленочных установок при сохранении качества поверхности пленок.

При модификации ЛПЭНП за счет добавления ПЭНП может снизиться теплостойкость пленок. Авторами работы [7] было показано, что при введении в ЛПЭНП до 20 масс.% ПЭНП на ДСК-термограммах определяется один пик плавления, соответствующий ЛПЭНП, при большем содержании определяются два пика плавления, соответствующие обоим компонентам смеси. Отсюда следует, что для сохранения теплостойкости пленок содержание ПЭНП в ЛПЭНП должно быть выше 20 масс.%.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей экструзии ЛПЭНП разного состава и ПЭНП с учетом их реологических характеристик, а также влияния содержания ПЭНП в смеси с ЛПЭНП на механические характеристики пленок.

Объектами исследования служили три марки ЛПЭНП: LL09200 FE (ООО «Запсибнефтехим»), LUCENE марки HP 1018BH (LG Chem), DOWLEX 6000G (Dow) и ПЭНП марки PE LD08220 FE (ООО «Томскнефтехим»). Состав линейного ПЭ различен для изученных марок: марка LL09200 FE представляет собой сополимер этилена с бутеном, LUCENE – сополимер этилена с гексеном, полученный на металлоценовом катализаторе, а DOWLEX – сополимер этилена с октеном. Все марки применяются для производства пленок как методом раздува рукава, так и методом плоскощелевой экструзии, в том числе многослойных барьерных пленок.

В работе применялись следующие методы исследования: капиллярная вискозиметрия с использованием мировискозиметра MB-3 (капилляр $l/d = 40/2$), определение коэффициента разбухания расплава на приборе ИИРТ (капилляр $l/d = 32/2$). Испытание пленок на растяжение проводили на разрывной машине модели Р-5М по ГОСТ 14236-81 при скорости растяжения 500 мм/мин. Анализ методом ДСК проводили по ГОСТ Р 56724-2015.

Смеси получали путем предварительного смешения на экструдере фирмы GÖTTFERT с диаметром шнека 30 мм, отношением длины к диаметру 25, при температуре дозирующей зоны 230°C с последующей грануляцией стренг после охлаждения в водяной ванне. Пленки получали методом плоскощелевой экструзии на пластографе Брабендера, диаметр шнека 20 мм, $L/D = 25$, ширина щели плоскощелевой головки 230 мм, высота щели 1,5 мм. Толщина пленок варьировалась в пределах 90–130 мкм. Прием пленок осуществлялся двумя тянущими вальками с постоянной скоростью вытяжки.

В табл. 1 приведены характеристики использованных марок полимеров.

Известно, что при переработке ЛПЭНП из-за его высокой вязкости и низкого порога критических скоростей сдвига при изготовлении пленок методами экструзии снижают сдвиговые усилия, воздействующие на материал, либо за счет повышения температуры для плоскощелевых пленок, либо за счет увеличения зазора в формующей головке для раздувных пленок [4]. Поэтому для опре-

деления температурно-скоростного интервала переработки исследуемых полимеров изучали зависимость эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига в интервале температур 200–250°C. Интервал скоростей сдвига составил 10^0 – 10^2 с⁻¹. Зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига представлены на рис. 1.

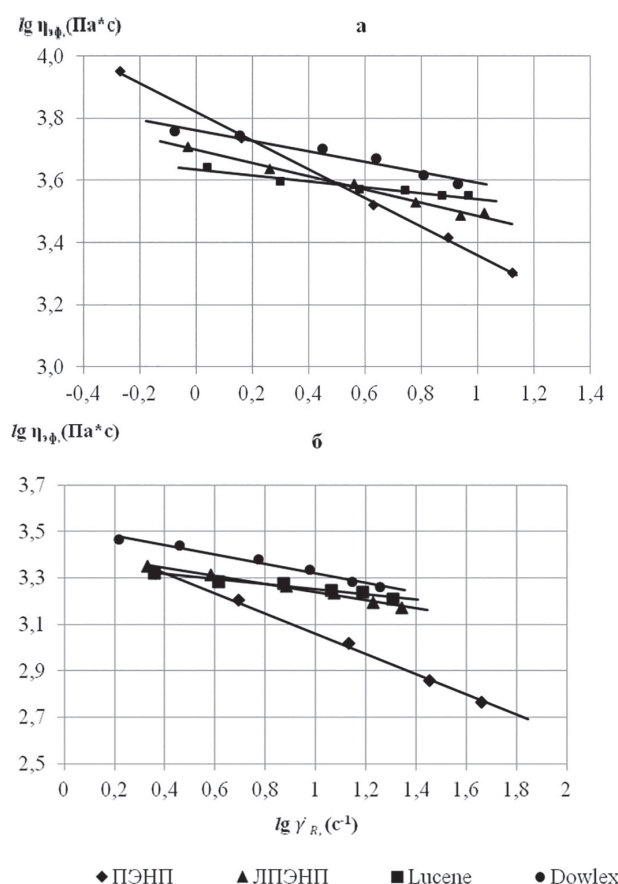


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости расплавов полиэтиленов от скорости сдвига при температуре 200 (а) и 250°C (б).

Из рис. 1 видно, что характер течения расплавов всех изученных полимеров типичен для псевдопластичных жидкостей [8] и описывается уравнением Оствальда–де Вилла:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где τ , $\dot{\gamma}$ – напряжение и скорость сдвига; K – коэффициент консистенции или эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}}$; n – индекс течения, $n < 1$.

Полученные данные показывают, что при температуре испытания 200°C эффективная вязкость расплава ПЭНП при скоростях сдвига менее $1,5$ с⁻¹ выше, чем вязкость всех изученных марок ЛПЭНП, а при скорости сдвига более $3,2$ с⁻¹ вязкость ПЭНП становится ниже вязкости всех марок ЛПЭНП, при этом наибольшая вязкость характерна для марки DOWLEX. В интервале $1,5$ – $3,2$ с⁻¹ вязкости полимеров примерно равны. При температуре 250°C при скорости сдвига > 2 с⁻¹ эффективная вязкость ПЭНП была ниже вязкости всех марок ЛПЭНП.

Таблица 1. Характеристики ПЭНП и ЛПЭНП.

Свойства	Ед. изм.	ПЭНП PE LD08220 FE	ЛПЭНП		
			LL09200 FE	LUCENE HP 1018BH	DOWLEX 6000G
Свойства гранулята					
Плотность	г/см³	0,921	0,920	0,918	0,916
ПТР	г/10 мин	0,8	0,9	1,0	0,7
Температура размягчения по Вика, Тв	°С	90	100	118	96
Свойства пленок*					
Прочность при растяжении MD/TD	МПа или кг/см²	14,1	44/40	– 520/450	36,7/37,6
Относительное удлинение MD/TD	%	630	800/850	550/640	570/640
Прочность на раздир по Элмендорфу MD/TD	г	–	160/360	280/370	860/1100
Мутность	%	9,3	11	18	8,5

* Справочные данные, значения показателей даны для пленок разной толщины.

В таблице 2 приведены результаты анализа реологических характеристик расплавов исходных полимеров, определенных методом капиллярной вискозиметрии.

Таблица 2. Реологические параметры течения расплавов полиэтиленов в диапазоне температур 200–250°C.

Марка материала	Индекс течения, n		$\eta_{\text{эф}}^*$, Па·с		$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	200°C	250°C	200°C	250°C	
PE LD08220FE	0,57	0,56	2010	1040	30,3
LL09200FE	0,79	0,82	3120	1720	23,6
LUCENE HP1018BH	0,91	0,89	3550	1770	27,4
DOWLEX 6000G	0,83	0,80	3870	2160	25,5

* Эффективная вязкость определена при постоянной скорости сдвига $\gamma_R = 10 \text{ с}^{-1}$.

Как следует из данных таблицы 2, индекс течения ПЭНП составляет 0,56–0,57, что говорит о широком ММР полимера. Для всех марок ЛПЭНП значение n составляет от 0,79 до 0,91, но для образца марки LUCENE, полученного на металлоцееновом катализаторе, индекс течения составляет 0,89–0,91, что говорит о более узком ММР этого полимера по сравнению с другими марками ЛПЭНП. Из изученных полимеров наибольшей вязкостью обладает образец марки DOWLEX 6000G, причем вязкость этой марки ЛПЭНП существенно (в 2 раза) выше вязкости ПЭНП. Вязкость остальных марок ЛПЭНП превышает вязкость ПЭНП в 1,6–1,8 раза. В целом в исследованном диапазоне скоростей сдвига при 250°C соотношение вязкостей ЛПЭНП и ПЭНП с увеличением интенсивности деформирования расплавов возрастает, а при 200°C имеет сложный характер.

При формировании структуры смесей важен показатель соотношения вязкостей компонентов в условиях смешения [10]. Отношение вязкостей смешиваемых полимеров определяет макроструктуру дисперсии ПЭНП в матрице ЛПЭНП. При более низких значениях вязкости дисперсной фазы частицы могут иметь вытянутую форму, что реализуется при скоростях сдвига более $3\text{--}4 \text{ с}^{-1}$ в изученном диапазоне температур смешения. Это может привести к большей ориентации матрицы. Ниже будет показано, что при производстве пленок методом раздува рукава в формующем инструменте реализуются скорости сдвига, при которых эффективная вязкость ПЭНП ниже эффективной вязкости ЛПЭНП всех приведенных марок в диапазоне температур 200–250°C.

Анализ ДСК-термограмм исходных полимеров и их смесей показал незначительный рост степени кристалличности ЛПЭНП при добавлении ПЭНП при практически неизменных температурах плавления и кристаллизации. В таблице 3 приведены температурные переходы и расчетная степень кристалличности ряда изученных полимеров.

Как следует из данных таблицы 3, общая степень кристалличности повысилась в смесях ЛПЭНП марок LL09200 FE и LUCENE с ПЭНП.

При этом температура плавления ЛПЭНП марки LL09200 FE в смеси с ПЭНП незначительно повысилась, а ЛПЭНП марки LUCENE – незначительно снизилась. Температура плавления ПЭНП в смесях возросла на 7–9 градусов. В смесях ЛПЭНП+ПЭНП обнаруживаются два пика плавления, характерные для каждого компонента, т.е. смеси ведут себя как двухфазные системы.

Одним из важных параметров при экструзии изделий, в том числе тонких пленок, является коэффициент разбухания расплава,

Таблица 3. Результаты анализа термограмм ДСК.

Состав материала	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °C	Температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$, °C	Степень кристалличности общая, χ , %	Аддитивное значение, χ , %
LL09200 FE	120,8	106,2	33,7	–
LL09200 FE + 10% ПЭНП	109,8/121,4	107,9	36,1	34,1
LL09200 FE + 20% ПЭНП	109,1/121,4	108,2	36,6	34,0
ПЭНП	100,9	97,1	35,3	–
LUCENE	120,73	106,6	33,6	–
LUCENE + 10% ПЭНП	107,4/119,3	107,3/95,2	36,7	34,1
LUCENE + 20% ПЭНП	108,4/120,9	107,6/94,9	35,3	33,9

влияющий на размеры экструзионных изделий и характеризующий вязкоупругие свойства расплавов полимерных материалов.

Вязкоупругие свойства полимеров оценивали по значению коэффициента разбухания, равному отношению диаметра эктрудата к диаметру капилляра $K_p = d_s/d_k$, при двух температурах испытания. Для сопоставления коэффициента разбухания, измеренного на приборе ИИРТ, с коэффициентом разбухания на реальной экструзионной пленочной установке, использовали капилляр с длиной 32 мм диаметром 2 мм, т.е. отношение длины к диаметру составляло 16. Известно [9], что пленочные плоскощелевые головки обычно имеют отношение длины щели к ее высоте от 30 до 50. При толщине зазора 2,0–2,5 мм отношение длины выходного канала к толщине щели составляет 15–25. Коэффициент разбухания снижается при увеличении отношения длины капилляра к диаметру, поэтому для оценки величины возможного разбухания полимеров при переработке в пленки использовали капилляр достаточной длины с соотношением $l/d = 16$.

Результаты определения коэффициента разбухания, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты разбухания экструдатов при постоянном напряжении сдвига $4,34 \cdot 10^4$ Па и температуре испытания 200 и 250°C.

Материал	Коэффициент разбухания K_p при температуре испытания		K_p ПЭНП/ K_p ЛПЭНП при 200°C
	200°C	250 °C	
ПЭНП PE LD08220 FE	1,60	1,51	–
ЛПЭНП LL09200 FE	1,20	1,14	1,33
LUCENE HP 1018BH	1,21	1,13	1,32
DOWLEX 6000G	1,23	1,17	1,30

Установлено, что K_p ПЭНП превышал K_p трех изученных марок ЛПЭНП примерно на 30%. При повышении температуры K_p незначительно снижался. Величина коэффициента разбухания связана с величиной накопленной высокоэластической деформации в процессе течения полимера через каналы малых размеров. В структуре макромолекул ПЭНП наличие больших ответвлений в основной цепи обуславливает большие высокоэластические деформации и, соответственно, больший K_p при экструзии. Структура ЛПЭНП отличается от структуры ПЭНП наличием небольших боковых ответвлений $C_4\text{--}C_8$, что приводит к более низкому значению K_p при экструзии полимеров в результате более быстрой релаксации деформаций, накопленных в процессе течения. Это согласуется с данными [4].

Коэффициент разбухания расплава зависит как от напряжения сдвига, так и от скорости сдвига, непосредственно связанной с объемной производительностью экструзионных линий. Поэтому оценивали зависимость коэффициента разбухания расплавов полимеров от скорости сдвига. На рис. 2 и 3 представлены зависимости K_p для исследованных полимеров.

Как следует из данных рисунков 2 и 3, коэффициент разбухания ПЭНП существенно превышает K_p линейных полиэтиленов, причем с увеличением скорости сдвига для всех полимеров, за исключением LUCENE, наблюдается тенденция увеличения K_p . Кроме того, K_p практически не зависит от температуры расплава. Обычно наблюдается снижение K_p при повышении температуры для

термопластов. Однако такие измерения чаще всего проводят на коротких ($l/d = 4$) капиллярах, когда степень релаксации деформаций, накопленных в процессе прохождения расплава через каналы малой длины, проявляется максимально. При течении расплава через капилляры большей длины часть накопленных высокоэластических (упругих) напряжений успевает отрелаксировать в процессе течения через канал капилляра, что снижает влияние температуры на величину K_p .

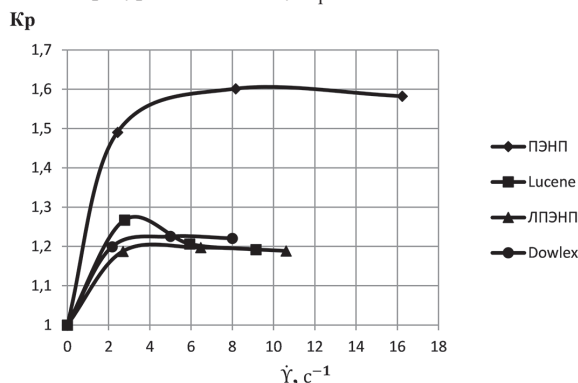


Рис. 2. Зависимость K_p от скорости сдвига на стенке капилляра при 200°C для ПЭНП и ЛПЭНП.

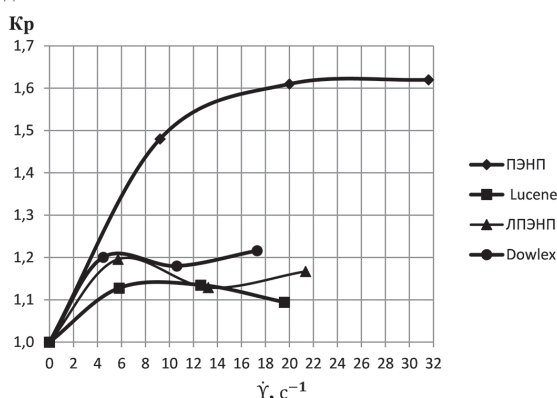


Рис. 3. Зависимость K_p от скорости сдвига на стенке капилляра при 250°C для ПЭНП и ЛПЭНП.

Введение в ЛПЭНП небольшого количества ПЭНП меняет картину накопления высокоэластических деформаций при течении через каналы формующего инструмента. Измерение K_p для смеси ЛПЭНП с ПЭНП в зависимости от состава проводили при тех же условиях, что и для исходных полимеров. При смешении ЛПЭНП с ПЭНП следовало ожидать рост K_p при увеличении содержания ПЭНП. На рис. 4 представлено изменение K_p расплава в зависимости от содержания ПЭНП в смеси с ЛПЭНП при двух температурах испытания при постоянном напряжении сдвига $2 \cdot 10^4$ Па.

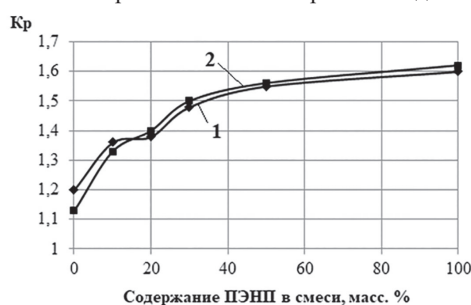


Рис. 4. Зависимость K_p от содержания ПЭНП в смеси с ЛПЭНП марки LL09200 FE от состава смеси при 200°C (1) и 250°C (2).

Как и ожидалось, при увеличении содержания ПЭНП в смеси K_p увеличивался, и при содержании 50 масс.% ПЭНП достигал значений, характерных для ПЭНП.

Релаксация накопленных в процессе течения напряжений, определяющая разбухание экструдата, будет приводить к утолщению пленки на выходе из экструзионной головки. Это необходимо учитывать, корректируя при получении пленок параметры вытяжки и раздува.

Следует отметить, что при получении смесевых композиций на одношнековом экструдере наблюдали явление срыва струи при

течении расплава через экструзионную фильеру. Такое явление иногда наблюдают и в промышленных условиях получения пленочных изделий. Поэтому было интересно сравнить достижимые скорости сдвига на лабораторном и промышленном оборудовании. Расчеты проводили по формулам, приведенным для разных конструкций экструзионных головок [9].

Ориентировочный расчет скоростей сдвига при экструзии проводили по формуле (2) для круглого отверстия (без учета индекса течения):

$$\dot{\gamma} = \frac{4q}{\pi r^3}, \quad (2)$$

где q – объемный расход, $\text{см}^3/\text{с}$; r – радиус выходной фильеры, см .

Объемный расход определяли по формуле (3)

$$q = \frac{G}{\rho_p}, \quad (3)$$

где G – производительность экструдера в $\text{г}/\text{с}$; ρ_p – плотность при температуре расплава, $\text{г}/\text{см}^3$.

Средняя производительность при 200°C для смесей с содержанием ПЭНП в ЛПЭНП от 10 до 30 масс.% составляла 0,94 $\text{см}^3/\text{с}$. Для получения стренг из исходных полимеров и их смесей использовали фильеру диаметром 4 мм и длиной цилиндрического отверстия 35 мм.

Расчетная плотность расплава марок ЛПЭНП и смесей с ПЭНП при температуре 200°C составила $0,75 \pm 0,03 \text{ г}/\text{см}^3$.

Расчет показывает, что скорость сдвига, реализуемая в фильере, составляет 150 с^{-1} .

Ориентировочный расчет скорости сдвига в кольцевой головке при производстве пленок методом раздува рукава проводили по формуле (4):

$$\dot{\gamma} = \frac{6q}{\pi(R_1 + R_2)(R_1 - R_2)^2} \quad (4)$$

где q – объемный расход расплава в экструзионной головке линии, $\text{см}^3/\text{с}$; R_1 и R_2 – внешний и внутренний радиус кольцевого отверстия в головке, см .

Расчет проводили при максимальной производительности линии 400 $\text{кг}/\text{час}$, диаметре головки 400 мм, кольцевом зазоре 2 мм.

При этих условиях скорость сдвига на выходе из головки составляет 178 с^{-1} . Из ориентировочных расчетов следует, что возможно достижение критических скоростей сдвига при достижении максимальной производительности линии при переработке ЛПЭНП без применения технологических добавок.

Явление срыва струи на пленке выглядит как «апельсиновая корка» или «акуля кожа», что весьма нежелательно при получении тонких прозрачных пленок. Данное явление описано в работе [4], где рекомендуется для устранения этого дефекта повышать температуру или снижать скорость сдвига в экструзионной головке.

Для сравнения приведем ориентировочный расчет скорости сдвига в щелевой головке опытной линии при получении экспериментальных образцов пленок из изучаемых полимеров и их смесей.

Скорость сдвига в щелевой головке определяется по формуле (5):

$$\dot{\gamma} = \frac{6q}{bh^2} \quad (5)$$

где b и h – ширина и высота щели, соответственно.

Размеры щелевой головки составили: $b = 230 \text{ мм}$, $h = 1,5 \text{ мм}$.

Объемная производительность составляла 0,23 $\text{см}^3/\text{с}$. Отсюда расчетная скорость сдвига в головке равна 2,5 с^{-1} .

При таких условиях экструзии пленка имела гладкую поверхность для всех исследованных составов материала. Толщина пленки составляла от 100 до 150 $\mu\text{м}$. Кроме того, наблюдали интересное явление: ширина пленки изменялась в зависимости от содержания ПЭНП в ЛПЭНП. Если ширина пленки из ПЭНП при одинаковых условиях экструзии составляла 192–195 мм при толщине 100–110 $\mu\text{м}$, то для пленок из DOWLEX ширина была 140 мм при колебании толщины 155–120 $\mu\text{м}$, а из LUCENE – 160 мм при колебании толщины 130–100 $\mu\text{м}$ по ширине пленки. Для смесевых пленок при увеличении содержания ПЭНП от 20 до 50 масс.% ширина пленки увеличивалась со 170 до 195 мм. Пленки меньшей толщины имели более низкую разнотолщинность.

При производстве пленок из ЛПЭНП плоскощелевым методом расстояние от формующей фильеры до охлаждающего вала

устанавливают минимальным во избежание сильного уменьшения ширины пленки. Это связано с высокой упругостью расплава ЛПЭНП и быстрой усадкой полимера при охлаждении. Отсюда напрашивается вывод о том, что введение ПЭНП в ЛПЭНП способствует меньшей зависимости геометрических размеров пленки от технологических параметров и конструктивных особенностей формующего и охлаждающего инструмента при получении пленок методом плоскощелевой экструзии.

Анализ гомогенности полученных пленок в поляризованном свете показал удовлетворительную однородность пленок по ширине, за исключением утолщенных кромок.

Полученные пленки испытывали на разрыв вдоль и поперек направления экструзии. На рис. 5 представлены результаты измерения прочности и относительного удлинения при разрыве от состава пленок из ПЭНП и ЛПЭНП марки LL09200 FE.

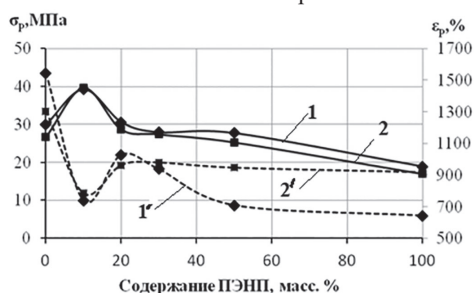


Рис. 5. Зависимость прочности при разрыве (1 и 2) и относительного удлинения при разрыве (1' и 2') пленок ПЭНП/ЛПЭНП марки LL09200 FE от состава вдоль (1 и 1') и поперек экструзии (2 и 2').

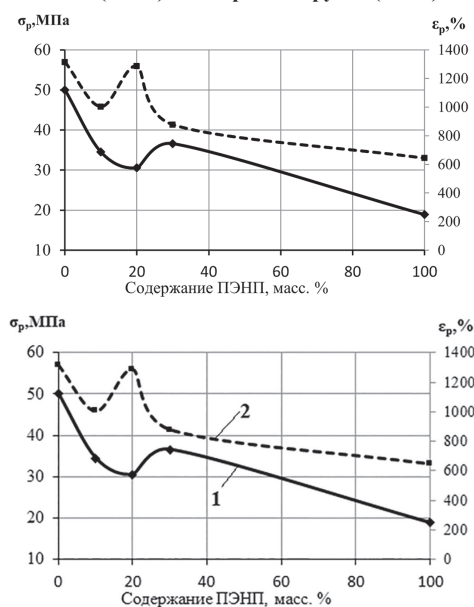


Рис. 6. Зависимость прочности при разрыве (1) и относительного удлинения при разрыве (2) пленок ПЭНП/ЛПЭНП (LUCENE) от состава вдоль экструзии.

Из рис. 5 следует, что при небольшом содержании ПЭНП (10–20 масс.%) в смеси наблюдается некоторое увеличение прочности при разрыве с одновременным снижением относительного удлинения. Вероятно, это связано с облегчением ориентации ЛПЭНП в присутствии ПЭНП, что может быть обусловлено уменьшением вязкости расплава смеси; но при дальнейшем увеличении содержания ПЭНП в смеси прочность снижается при практически неизменном относительном удлинении.

Испытания пленок в условиях растяжения показали, что для смеси ЛПЭНП LL09200 FE + ПЭНП не следует рекомендовать введение свыше 30 масс.% ПЭНП из-за снижения деформационно-прочностных показателей пленок.

В то же время для смеси ЛПЭНП марки LUCENE с ПЭНП снижение прочности при разрыве при введении ПЭНП происходило более резко, а относительное удлинение при разрыве снижалось более плавно (рис. 6).

Таким образом, на оптимальный состав смеси ПЭНП/ЛПЭНП влияет вид ЛПЭНП, и в зависимости от требований к пленке и технологии ее получения он может существенно меняться.

На рис. 7 представлено сравнение прочности при разрыве образцов пленок ЛПЭНП и смесей ЛПЭНП с 20 масс.% ПЭНП вдоль направления экструзии.

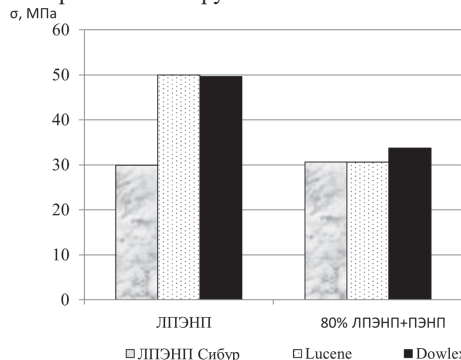


Рис. 7. Сравнительная диаграмма прочности при разрыве пленок вдоль экструзии для исходных марок ЛПЭНП и смесей с 20 масс.% ПЭНП.

Из рисунка видно, что при увеличении содержания ПЭНП до 20 масс.% в ЛПЭНП происходит существенное снижение прочности при разрыве для марок ЛПЭНП, являющихся сополимерами этилена как с гексеном, так и с октеном. Поэтому необходимо учитывать вероятность снижения прочностных показателей пленки при введении ПЭНП в состав материала.

Такие преимущества смесевой пленки, как улучшение стабильности процесса экструзии, прочности расплава, смещение критических скоростей сдвига в сторону увеличения и возможность повышения производительности установки чаще всего более важны, чем снижение прочностных показателей. Поэтому модификация ЛПЭНП путем введения ПЭНП является перспективным направлением повышения качества пленки и расширения ассортимента пленочных изделий. Следует добавить, что оптимальный состав пленок зависит как от метода получения пленки, так и параметров экструзии. Поэтому предполагается дальнейшее изучение влияния параметров экструзии на свойства смесевых пленок на основе ЛПЭНП.

Авторы выражают признательность за предоставленные материалы и консультации Генеральному директору ООО «Десногорский полимерный завод» Преферансову А.Г., а также за помощь в проведении эксперимента сотрудникам АО «МИПП» — НПО «Пластик» Максимовскому А.Н., Мараховскому К.М., Мешалкину А.О.

Литература

1. «Линейная» альтернатива полиэтилена высокого давления (ПВД). [Электронный ресурс] //Plastinfo.ru: отраслевой портал переработчиков пластмасс. 2013, март. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/64> (дата обращения: 21.08.2023).
2. Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП, ЛПЭВД, LLDPE). [Электронный ресурс] Справочник упаковщика. // Отраслевой портал Unipack.ru. URL: <https://ref.unipack.ru/95> (дата обращения: 21.08.2023).
3. ПЭВД будет вытеснен линейным полиэтиленом. [Электронный ресурс] // ПластЭксперт: отраслевой портал. URL: <https://e-plastic.ru/spravochnik/research/pevd-budet-vytesnen-lineinym-polietilenom> (дата обращения: 21.08.2023).
4. Film extrusion and conversion. [Electronic resource] // ALKAMAX.com URL: <https://alkamax.com.au/wp-content/uploads/2017/12/tg-3film.pdf> (дата обращения: 21.08.2023).
5. Иманаев И.Р., Жуков В.В., Спиридонова Р.Р. Смесевые композиции на основе полиэтилена высокого давления и линейного полиэтилена высокого давления. // Вестник Казанского технологического университета. 2017, Т. 20, №6. С. 29–31.
6. Кутовой А. Раздувные пленки: управление качеством //Пластик, N3 (121), 2013. С. 28 – 32.
7. Delgadillo-Velázquez O., Hatzikiriakos S. G., Sentmanat M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. // Rheol Acta (2008) 47:19–31.
8. Ким В.С. Теория и практика экструзии полимеров. М: Химия, КолосС, 2005. С.25–26.
9. Натти РАО С. Технологические расчеты в переработке пластмасс. /пер. с англ. под ред. О.И. Абрамушкиной. СПб: Профессия, 2013. С. 19–20.
10. Шерышев М.А. Производство изделий из полимерных пленок. СПб.: НОТ, 2011. С. 39.
11. Кулезнев В.Н. Смесей и сплавы полимеров: конспект лекций. СПб: НОТ, 2013. 216 с.

Молекулярно-массовое распределение модифицированных имидазолинами алкилфенолформальдегидных олигомеров

Molecular-mass distribution of alkylphenolformaldehyde oligomers modified by imidazolines

М.Н. АМИРАСЛАНОВА, Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, Р.В. АЛИЕВА, Н.Р. БЕКТАШИ,
Л.И. АЛИЕВА, Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА, П.Э. ИСАЕВА

M.N. AMIRASLANOVA, N.R. ABDULLAYEVA, R.V. ALIYEVA, N.R. BEKTASHI,
L.I. ALIYEVA, R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA, P.E. ISAYEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан
Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes ANAS, Baku, Azerbaijan
amenzer@mail.ru

Гель-хроматографическим методом определено молекулярно-массовое распределение моноалкил(C_8 – C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или кукурузного масла и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов. Изучено влияние компонентного и количественного состава на показатели среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, а также на полидисперсность олигомеров. Выявлены закономерности и высказаны предположения относительно повторяющихся моноалкил (C_8 – C_{12})фенолформальдегидных фрагментов в составе олигомерных макромолекул.

Ключевые слова: гель-хроматографический метод, моноалкил(C_8 – C_{12}) фенолформальдегидные олигомеры, модификация, жирные кислоты подсолнечного и кукурузного масел, полиамины, имидазолины

The molecular weight distribution of monoalkyl(C_8 – C_{12})phenolformaldehyde oligomers modified with imidazolines based on sunflower or corn oil fatty acids and polyamines – diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylene polyamines was determined by gel-chromatography. The influence of the component and quantitative composition on the parameters of the number average and weight average molecular weights, as well as on the polydispersity of oligomers, was studied. Regularities have been revealed and assumptions have been made regarding repeating monoalkyl (C_8 – C_{12})phenol-formaldehyde fragments in the composition of oligomeric macromolecules.

Keywords: gel-chromatography method, monoalkyl(C_8 – C_{12}) phenolformaldehyde oligomers, modification, fatty acids of sunflower and corn oil, polyamines, imidazolines

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-11-14

Модификация фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) азотсодержащими органическими соединениями позволяет расширить области их применения, в том числе в таком особенно важном направлении, как использование в качестве защитных материалов различного назначения. К последним относятся как покрытия на основе композиционных составов с применением ФФО [1–3], так и консервационные жидкости, где в качестве ингибиторов коррозии присутствуют фенольные и алкилфенольные смолы [4, 5]. Принцип и механизм их защитного действия регулярно находили объяснение в научной литературе, получены положительные результаты, даны весомые рекомендации по применению.

Учитывая вышеизложенное, нами синтезированы моноалкил- (C_8 – C_{12})фенолформальдегидные олигомеры (АФФО), модифицированные имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или же кукурузного масла и полиаминов (ПА) – диэтилен-триамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Ранее проведены аналогичные исследования с применением имидазолинов на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов [6], изучены физико-химические свойства [7], в том числе молекулярно-массовое распределение (ММР) гель-хроматографическим методом [8].

В предлагаемой статье приведены результаты гель-хроматографического исследования ММР моноалкил(C_8 – C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и ПА. Анализы были проведены на высокоэффективном жидкостном хроматографе с рефрактометрическим детектором производства фирмы «Ково» (Чехия) методом эксклюзивной хроматографии. Была использована неподвижная фаза

Separon-SGX размером $3,3 \times 150$ мм, с размером частиц 7 мкм и пор 100 Å, а в качестве элюента был взят диметилформамид со скоростью течения 0,3 мл/мин. Испытания проведены при температуре 20–25°C. При определении параметров ММР калибровочная зависимость $\lg M$ от V_R в диапазоне $M = (1,5–100)10^2$ получена с использованием полиэтиленгликоля в качестве стандарта. Эта зависимость выражается $V_R = C_1 - C_2 \lg M$, где $C_1 = 24,4$; $C_2 = 4,0$. Вычисления проведены по уравнениям:

$$M_w = \sum M_i \omega_i \text{ и } M_n = \frac{1/\omega_i}{\sum 1/M_i},$$

где M – молекулярная масса, соответствующая i -й площади. Хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе подсолнечного и кукурузного масел, приведены соответственно на рисунках 1 и 2.

Все образцы являются олигомерами новолачного типа, где при их синтезе молярное соотношение алкилфенолов к формальдегиду составляло 1:0,85.

Показатели средневесовых (M_w) и среднечисловых (M_n) молекулярных масс, рассчитанных по хроматограммам, приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, независимо от состава и количества имидазолинов на 1 моль алкилфенольного соединения, все образцы в основном состоят из отличающихся по молекулярным массам высокой (I) и низкой (II) фракций. Содержание низкой фракции для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла, составляет 72–95%, при этом $M_w = 710–2573$, $M_n = 490–1956$, в то время как содержание высокой фракции находится в интервале 5–17%, где

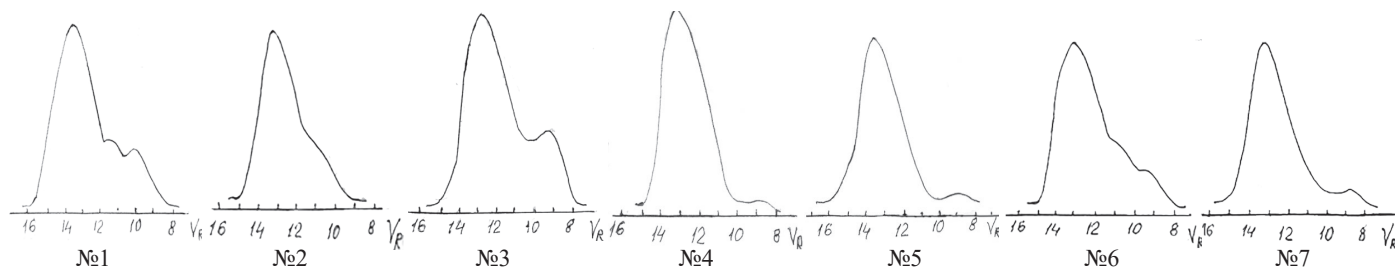


Рис. 1. Гель-хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и

№ 1 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 2 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль);
 № 3 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,3 моль);
 № 4 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 5 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль);
 № 6 – ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 7 – ПЭПА при их мольном соотношении 2:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль).

$M_w = 5296$ – 8869 , $M_n = 4702$ – 8366 . Аналогичные показатели для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла, меняются в следующем интервале: содержание высокой фракции – 4–35%, $M_w = 6384$ – 9914 , $M_n = 5375$ – 9396 , содержание низкой фракции 65–96%, $M_w = 1068$ – 1452 , $M_n = 692$ – 905 . Некоторые образцы состоят из одной (образцы 2 и 13) или же трёх (образцы 1 и 6) фракций. В последнем случае содержание средней фракции составляет 11–13%,

а средневесовые и среднечисловые молекулярные массы имеют средние значения: $M_w = 2407$ – 4992 , $M_n = 2356$ – 4194 .

В ряду обоих олигомерных продуктов содержание высокой фракции для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и ДЭТА, в основном выше по сравнению с образцами, модифицированными имидазолинами на основе других полиаминов (образцы 1, 3, 8). Оно составляет 4–35%, при этом $M_w = 5296$ – 9228 , $M_n = 4702$ – 8935 , а содержание

Таблица. Показатели ММР АФФО, модифицированных имидазолинами.

№	Состав имидазолинов, используемых при модификации / число молей имидазолина на 1 моль алкилфенолов/	Содержание фракции, %	ММР			ММ*(max)
			M_w	M_n	M_w/M_n	M_n (пик максимума)
1	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,1/	17	5296	4702	1,13	615 (13,25)
		11	2407	2356	1,02	
		72	730	550	1,33	
		–	1645	648	2,54	
2	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,2/	–	1437	665	2,16	530 (13,50)
		–	–	–	–	
3	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,3/	14	7174	6615	1,08	708 (13,00)
		86	710	490	1,45	
		–	2073	818	2,53	
4	ЖКПМ: ТЭТА = 1:1 /0,1/	5	7611	7171	1,06	710 (13,00)
		95	1098	700	1,57	
		–	1572	841	1,87	
5	ЖКПМ: ТЭТА = 1:1 /0,2/	5	7012	6517	1,07	(13,25)
		95	918	600	1,53	
		–	1307	657	1,99	
6	ЖКПМ: ПЭПА = 1:1 /0,1/	10	6749	6325	1,07	460 (12,75)
		13	4992	4194	1,19	
		77	2573	1956	1,31	
		–	1769	860	2,05	
7	ЖКПМ: ПЭПА = 2:1 /0,1/	5	8869	8366	1,06	615 (13,25)
		95	1076	628	1,71	
		–	1474	619	2,38	
8	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,1/	35	6384	5375	1,19	6130 (9,25) 460 (12,75)
		65	1068	744	1,43	
		–	3055	1097	2,78	
9	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,2/	5	9228	8935	1,03	708 (13,00)
		95	1344	692	1,94	
		–	1883	788	2,39	
10	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,3/	4	8306	7887	1,05	460 (12,75)
		96	1394	875	1,59	
		–	1713	911	1,88	
11	ЖККМ: ТЭТА = 1:1 /0,1/	8	9914	9396	1,05	460 (12,75)
		92	1452	862	1,68	
		–	2105	932	2,16	
12	ЖККМ: ТЭТА = 1:1 /0,2/	4	7918	7654	1,03	945 (12,50)
		96	1330	788	1,69	
		–	1624	821	1,98	
13	ЖККМ: ПЭПА = 1:1 /0,1/	–	1942	975	1,99	945 (12,50)
14	ЖККМ: ПЭПА = 2:1 /0,1/	16	7736	6970	1,10	460 (12,75)
		84	1327	905	1,47	
		–	2440	1065	2,29	

Примечание: ЖКПМ – жирные кислоты подсолнечного масла; ЖККМ – жирные кислоты кукурузного масла

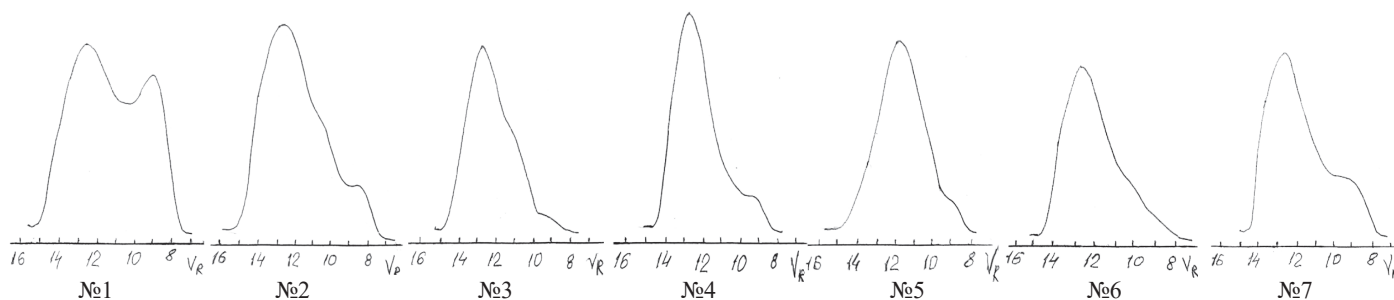


Рис. 2. Гель-хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и №1 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №2 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль); №3 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,3 моль); №4 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №5 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль); №6 – ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №7 – ПЭПА при их мольном соотношении 2:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль).

низкой фракции значительно больше – 72–96%, $M_w = 710\text{--}1394$, $M_n = 490\text{--}875$. Несмотря на сравнительно высокое содержание фракции I у этих образцов, молекулярная масса приобретает более высокие значения для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел с ТЭТА или ПЭПА, при одинаковом количестве модификатора на 1 моль алкилфенолов. В этом ряду существенных закономерностей не наблюдается, так как в некоторых случаях зафиксировано повышение (образцы 1, 4, 7, образцы 8 и 11), в других – снижение (образцы 2 и 5, образцы 11 и 13, образцы 11 и 14, образцы 9 и 12) значений показателей. Однако, как правило, высокая фракция всех олигомерных образцов характеризуется сравнительно узкой полидисперсностью – для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПА, она составляет 1,06–1,13, а для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ПА, меняется в интервале 1,03–1,19, что подобно показателям мономолекулярной системы. Соответствующие интервалы для низких фракций составляли 1,31–1,71 (у образцов 1–7) и 1,43–1,94 (у образцов 8–14), что в 1,24–1,51 и 1,39–1,63 раза больше в сравнении с высокой фракцией. Очевидно, высокомолекулярные фракции являются частью олигомеров, состоящей из макромолекул, в состав которых входят имидазолиновые фрагменты. Значительно меньшее мольное количество модификатора по сравнению с алкилфенольным компонентом определяет тот факт, что фрагменты имидазолина входят в состав очень малого числа макромолекул, а также могут способствовать сшивке отдельных макромолекул.

Резкое различие в показателях средневесовой и среднечисловой молекулярных масс отдельных фракций отражается на конечном значении средней молекулярной массы, которая меняется в интервале $M_w = 1307\text{--}2073$, $M_n = 619\text{--}860$ (в ряду образцов 1–7) и $M_w = 1624\text{--}3055$, $M_n = 788\text{--}1097$ (в ряду образцов 8–14), а также общая полидисперсность по сравнению с отдельными фракциями принимает более высокие значения, составив 1,87–2,54 (образцы 1–7) и 1,88–2,78 (образцы 8–14) соответственно. Общая полидисперсность олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот обоих растительных масел и ДЭТА, выше в сравнении с другими составами: 2,16–2,54 (образцы 1, 3), 1,88–2,78 (образцы 8–10). Это может быть связано с умеренным ростом, более продолжительным формированием и обрывом цепи посредством модификатора в связи с низкой функциональностью имидазолина на основе отмеченного ПА по сравнению с другими аналогами. По этой причине процентное содержание высокой фракции у этих олигомеров высокое. Так как при использовании модификаторов с высокой функциональностью процесс модификации протекает со скоростью и в нескольких направлениях, в результате чего обрыв цепи происходит быстрее, и высокая фракция формируется в малом количестве. Все это соответственно влияет на молекулярно-массовые показатели.

Некоторые образцы олигомеров состоят из одной фракции (образцы 2 и 13). По-видимому, близкие значения показателей ММР отдельных фракций, или же множество фракций создаёт трудности

в их разделении. Но тем не менее, значение полидисперсности 2,16 и 1,99 не исключает, что они состоят из макромолекул различной молекулярной массы.

В заключение приведем наблюдаемые закономерности:

- моноалкил($C_8\text{--}C_{12}$) фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные имидазолинами различного состава, состоят из двух фракций – высокой (в малом количестве) и низкой (в большем количестве);
- отдельным фракциям присуще более узкое значение ММР, а конечному продукту – более широкое;
- для всех олигомерных продуктов полидисперсность высокой фракции более узкая в сравнении с низкой фракцией;
- для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот обоих растительных масел и ДЭТА, общая полидисперсность выше по сравнению с олигомерами другого состава;
- несмотря на высокое содержание фракции I у вышеупомянутых образцов, молекулярная масса приобретает более высокие значения для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел с ТЭТА или ПЭПА, при одинаковом количестве модификатора на 1 моль алкилфенолов;
- на основе анализа показателей ММР можно предположить, что среднее число алкил($C_8\text{--}C_{12}$)фенолформальдегидных фрагментов, повторяющихся для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПА, составляет от 4 до 9, а для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ПА, меняется в интервале от 5 до 14.

Литература

1. Motawie A.M., Mohamed M.Z., Ahmed S.M., El-Komy D., Badawy N.A. and etc. Synthesis and characterization of modified novolac phenolic resin nanocomposites as metalcoatings // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. №6. P. 970–976.
2. Amiraslanova M.N. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers // Тезисы докл. IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием на тему «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». 2017. г. Уфа. С. 14–20.
3. Wenhua Xu, Zhenyu Wang, En-Hou Han, Chunbo Liu. Corrosion protection of phenolic-epoxy/tetraglycidyl metaxylediamine composite coatings in a temperature-controlled borax // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. №12. P. 5781–5794.
4. Абдуллаева Н.Р. Исследование антикоррозионных свойств моноалкил ($C_8\text{--}C_{12}$)фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидами // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. №3. С. 31–34.
5. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Z.J., Safarova Sh. Z. Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors // Journal of Advances in Chemistry. 2015. №7. P. 3715–3722.

6. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Alieva L.I., Rustamov R.A., Alieva Sh.R. Obtaining of monoalkyl(C_8 - C_{12}) phenolformaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines // Materials of 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics». 2017. P. 19.
 7. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств моноалкил(C_8 - C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидоаминами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2017. №9. С. 8–12.
 8. Абдуллаева Н.Р., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование молекулярно-массового распределения фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов методом гель-хроматографии // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2016. №9. С. 22–25.
-

Исследование реологических свойств экструдруемых композитов на основе СВМПЭ

Investigation of rheological properties of extruded composites based on UHMWPE

М.Н. КОНДАКОВ, О.В. ГОГОЛЕВА, П.Н. ПЕТРОВА, Е.С. КОЛЕСОВА

M.N. KONDAKOV, O.V. GOGOLEVA, P.N. PETROVA, E.S. KOLESOVA

Институт проблем нефти и газа СО РАН – обособленное подразделения ФГБУН Федерального исследовательского центра
«Якутский научный центр СО РАН», Якутск, Россия
Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – a separate subdivision of the FSBI Federal Research Center
“Yakut Scientific Center SB RAS”, Yakutsk, Russia
kondakovmix@mail.ru

Проведено исследование влияния стабилизатора СО-4 на реологические свойства полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ. Показано, что добавление в полимерные матрицы стабилизатора СО-4 существенно влияет на реологию материалов и их экструдруемость. Наблюдается изменение конформации макромолекулярных цепей, отсутствие зависимости вязкой составляющей от процесса релаксации дисперсной системы, повышение комплексной вязкости, что привело к ухудшению технологичности материала. Исходя из кривых Хана показано, что добавление стабилизатора СО-4 приводит к ухудшению смешиваемости смесей, т.е. усиливается фазовое разделение компонентов полученных образцов.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, экструзия, полиэтилен низкого давления, стеариновая кислота, реологические параметры, модуль накопления, модуль потерь, вязкость

The influence of the CO-4 stabilizer on the rheological properties of polymer composite materials based on UHMWPE has been studied. It has been shown that the addition of a CO-4 stabilizer to polymer matrices significantly affects the rheological properties of materials and their extrudability. There is a change in the conformations of macromolecular chains, the absence of dependence of the viscous component on the relaxation process of the dispersed system, an increase in the complex viscosity, which led to a deterioration in the processability of the material. Based on the Han curves, it is shown that the addition of a CO-4 stabilizer leads to a deterioration in the miscibility of mixtures, i.e., the phase separation of the components of the obtained samples increases.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, extrusion, low-pressure polyethylene, stearic acid, rheological properties, storage modulus, loss modulus, viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-15-18

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на его основе, благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, являются перспективными материалами с широкой областью применения. Однако существует ряд технологических проблем, обусловленных сверхбольшой молекулярной массой и высокой вязкостью СВМПЭ, усложняющих использование эффективных методов переработки термопластов, одним из которых является экструзия.

В настоящее время существует множество работ и исследований, целью которых был поиск методов снижения вязкости СВМПЭ [1–4]. Наиболее широко в качестве пластифицирующего компонента используются полиэтиленгликоль, полипропилен, привитый полиэтилен и альфа-токоферола ацетат (витамин Е). Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, связанных с ухудшением физико-механических и триботехнических характеристик. В связи с этим улучшение технологичности композитов на основе СВМПЭ без снижения эксплуатационных показателей является одной из актуальных задач на сегодняшний день. Решение данной проблемы позволит расширить область применения ПКМ на основе СВМПЭ, в частности, в аддитивной производственной технологии [5].

Технологичность полимерного композита определяет основные параметры экструзии, при этом решающее значение при оценке полимерного материала имеет вязкость и величина высокоэластической составляющей деформации расплава. При разработке полимерных композитов необходимо учитывать совместимость компонентов, т.к. некоторые из них, например, стабилизаторы, могут нивелировать пластифицирующую способ-

ность технологической добавки [6]. В связи с этим, прежде чем приступить к переработке таких композитов, становится необходимым изучение их реологических свойств.

Объекты и методы исследования

В качестве исходной полимерной матрицы выбран СВМПЭ производства Ticona (Германия) марки GUR-4113 с молекулярной массой $3,9 \cdot 10^6$ г/моль. Для снижения вязкости использованы полиэтилен низкого давления (ПЭНД) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (Россия) марки 273-83 и техническая стеариновая кислота (СК) с содержанием основного вещества не менее 99,30 масс.% производства «Компонент-реактив» (Россия). В качестве стабилизатора была выбрана марка СО-4 производства НИОХ СО РАН (Россия).

Было изготовлено четыре вида ПКМ с различным содержанием ПЭНД и стабилизатора СО-4:

ПКМ 1: СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК;

ПКМ 2: СВМПЭ + 10 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК;

ПКМ 3: СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК + 0,5 масс.% СО-4;

ПКМ 4: СВМПЭ + 10 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК + 0,5 масс.% СО-4.

Вариации температуры (170, 180 и 190°C) и состава, в данном случае массового содержания ПЭНД, являются необходимым требованием для реологических исследований смешиваемости смесей на основе кривых Хана – зависимостей модуля накопления G' от модуля потерь G'' в логарифмических координатах [7, 8]. Для гомогенной полимерной системы кривая Хана не зависит от состава и температуры и обычно является линейной.

Исследуемые в настоящей работе полимерные смеси состоят из 3–4 компонентов, следовательно, будут наблюдаться кривые Хана,

характерные для гетерогенных полимерных систем. Однако, исходя из поведения этих кривых, можно оценить степень однородности смеси в расплаве.

Компоненты композита смешивали в роторном смесителе пластикордера PL 2200-3 фирмы Brabender (Германия) при температуре 180°C и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 10 мин. Полученную смесь механически измельчали, далее при температуре 180°C и скорости вращения шнеков экструзионной насадки пластикордера 8 об/мин экструдировали в ленты шириной 2–3 см и толщиной 2–2,5 мм.

Ускоренное старение образцов проводили в лабораторной испытательной камере с металлическими стенками. В качестве источника излучения использовали лампу дуговую ртутную трубчатую ДРТ-1000 высокого давления ультрафиолетового излучения (лучистый поток в спектральном интервале 240–320 нм – 128 Вт), вокруг которой вывешивали образцы. Температура окружающей среды вне камеры варьировалась от 0 до 10°C, внутри камеры во время излучения устанавливали температуру 60–80°C.

Исследование реологических параметров ПКМ было проведено на безроторном анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 фирмы Alpha Technologies (США). Для определения линейного предела вязкоупругости сначала проводили развертку деформации при температуре 180°C и частоте 1 рад/с в диапазоне от 0,1 до 30%. Затем выбирали значение деформации, лежащее в области линейной вязкоупругости. При этой деформации далее исследовали частотные зависимости (от 0,1 до 100 рад/с) реологических параметров ПКМ при температурах 170, 180 и 190°C.

Показатель текучести расплава (ПТР) образцов был определен при температуре 190°C и нагрузке 5 кг на экструзионном пластомере XNB-400B по ГОСТ 11645.

Обсуждение результатов

В ранее проведенной работе [9] показана возможность переработки СВМПЭ методом экструзии путем добавления низковязкой марки ПЭ и стеариновой кислоты. Установлено, что наилучшие показатели физико-механических свойств и показателя текучести расплава достигаются для ПКМ на основе СВМПЭ при введении 5 масс.% полиэтилена и 5 масс.% стеариновой кислоты.

В работе [10] выявлено, что в условиях г. Якутска под действием света, кислорода, влажности, перепада температур СВМПЭ и композит на его основе подвергаются в основном световому старению – фотохимической деструкции полимерных цепей или их нежелательному, неконтролируемому сшиванию, в результате чего они становятся хрупкими и жесткими. В связи с этим проведены ускоренные лабораторные исследования экструдированной матрицы (СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК) на стойкость к УФ-излучению. Установлено, что после 8 часов интенсивного облучения УФ-лучами образцы становятся хрупкими и жесткими вследствие светового старения (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики экструдированной матрицы до и после испытания на стойкость к УФ-излучению.

Время облучения	ϵ_p , %	σ_p , МПа	E_m , МПа
До облучения	726	36,5	882
После 8 час. облучения	12,7	21,8	685

где ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %, σ_p – прочность при разрыве, МПа, E_m – модуль упругости при растяжении, МПа.

В работах [6, 10] показано, что применение стабилизатора марки СО-4 приводит к замедлению окислительно-деструктивных процессов композитов на основе ПЭ и СВМПЭ на открытом воздухе, что положительно сказывается на сохранении физико-механических показателей при воздействии климатических факторов Якутии. В связи с этим для предотвращения старения композит состава СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК был дополнительно модифицирован стабилизатором марки СО-4 в количестве 0,5 масс.%. Однако выявлено, что при добавлении данного стабилизатора заметно ухудшается технологичность ПКМ. Вязкость полимерной системы резко увеличивается и утрачивается способность к течению и, соответственно, переработке на пластикордере PL 2200-3. В таблице 2 приведены значения ПТР образцов.

Таблица 2. Значения ПТР в зависимости от состава ПКМ.

№	Образец	ПТР, г/10 мин
1	СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД	–
2	ПКМ 1	0,16
3	ПКМ 2	0,21
4	ПКМ 3	–
5	ПКМ 4	–

Как видно из таблицы, ПКМ на основе СВМПЭ и 5 масс.% ПЭНД после добавления СК стал более текучим, и его значение ПТР составило 0,16 г/10 мин. При увеличении содержания ПЭНД до 10 масс.% ПТР образца немного повысился – до 0,21 г/10 мин. Дальнейшее добавление к этим полимерным матрицам стабилизатора СО-4 привело к ухудшению их текучести до такой степени, что измерение ПТР стало невозможным. Стоит отметить, что одним из наиболее важных факторов, определяющих фазовое разделение в полимерных смесях, является совместимость между их компонентами [11–15].

Исходя из этого, на данном этапе выполнения работы необходимо исследование реологических свойств данных ПКМ, чтобы понять динамику изменения вязкоупругих свойств и оценить степень смешиваемости компонентов для облегчения в дальнейшем разработки составов экструдированных материалов на основе СВМПЭ.

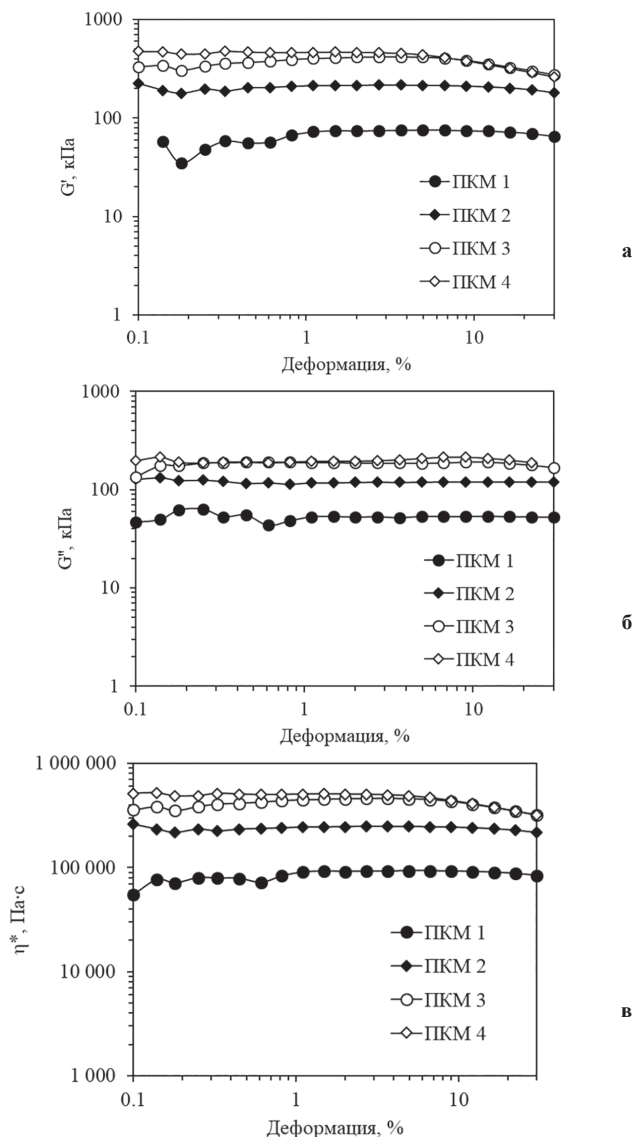


Рис. 1. Зависимость модуля накопления G' (а), модуля потерь G'' (б) и комплексной вязкости η^* (в) от деформации.

Выбор оптимальной деформации

При деформациях ниже её критического значения полимерные материалы обычно проявляют линейное вязкоупругое поведение. При более высоких значениях деформации модули накопления и потерь начинают убывать. В связи с этим наиболее важным

при исследовании реологии материалов является определение интервала линейной вязкоупругости.

На рис. 1 представлены графики зависимости модуля накопления G' , модуля потерь G'' и комплексной вязкости η^* от деформации в диапазоне от 0,1 до 30%, полученные при 180°C. Видно, что для всех образцов во всем исследуемом диапазоне деформаций значения G' , G'' и η^* практически не изменяются. Исходя из этого, в качестве оптимального выбирается значение деформации 1%.

Частотные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G''

Частотные зависимости реологических параметров исследуемых образцов в зависимости от температуры демонстрируют схожее поведение, поэтому для удобства рассмотрены зависимости, полученные при 180°C.

На рис. 2 представлены частотные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' . В колебательном сдвиговом потоке динамический модуль накопления G' может рассматриваться как количество запасенной энергии, а модуль потерь G'' – как количество рассеянной энергии в вязкоупругой жидкости. Модуль накопления G' также отражает упругое поведение материала и может быть рассмотрен как мера энтропийной упругости полимерных цепей. Модуль потерь G'' отражает вязкое поведение материала [13].

Модуль накопления для всех образцов возрастает с частотой. Повышение G' с увеличением частоты связано с тем, что при более высоких частотах полимер не получает достаточно времени для релаксации. Между тем, следует отметить, что после добавления стабилизатора СО-4 во всем диапазоне частот значение G' стало выше. Это свидетельствует об изменении конформации макромолекулярных цепей.

Модуль потерь G'' образцов без СО-4 также возрастает с увеличением частоты. Следовательно, время релаксации дисперсной системы относительно сокращается по мере увеличения частоты. При этом материалы выделяют больше энергии, что приводит к увеличению модуля потерь. Для образцов с добавлением СО-4 значение G'' демонстрирует слабое изменение в используемом диапазоне частот, что говорит об отсутствии зависимости вязкой составляющей материала от процесса релаксации дисперсной системы.

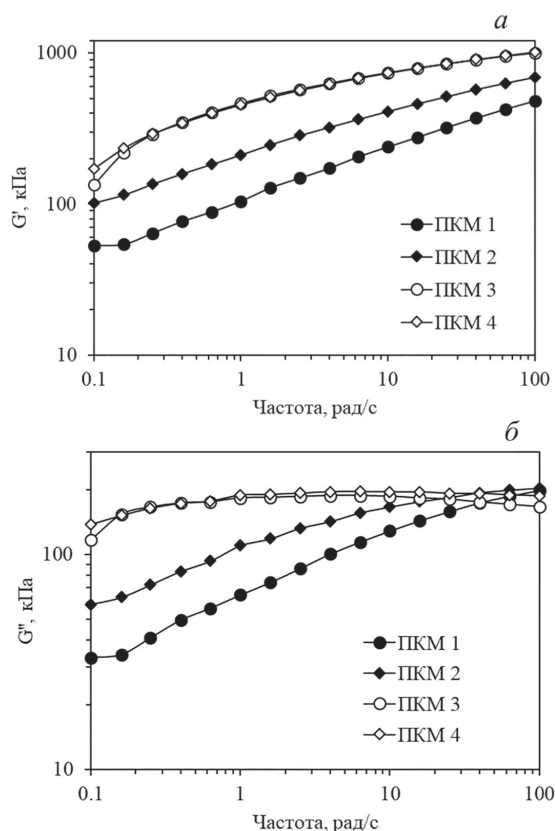


Рис. 2. Частотные зависимости модуля накопления G' (а) и модуля потерь G'' (б) при 180°C.

Частотные зависимости комплексной вязкости η^*

На рис. 3 представлены частотные зависимости комплексной вязкости η^* при 180°C. Видно, что для всех образцов с увеличением частоты η^* уменьшается. Это является типичной характеристикой жидкости, «разжижающейся» при сдвиге (неньютоновский отклик). Ньютоновский отклик означает неизменность вязкости при изменении частоты, чего здесь не наблюдается. Образцы с добавлением СО-4 демонстрируют большие значения вязкости во всем диапазоне частот, что говорит об ухудшении технологичности материала, следовательно, и их экструзируемости.

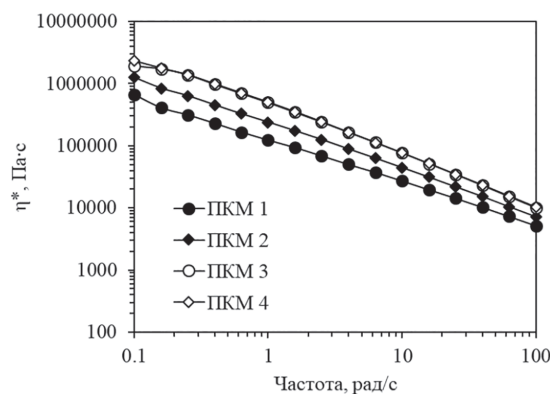


Рис. 3. Частотные зависимости комплексной вязкости η^* при 180°C.

Частотные зависимости тангенса угла потерь $\tan(\delta)$

На рис. 4 представлены частотные зависимости тангенса угла потерь $\tan(\delta)$ при 180°C. Для начала стоит отметить, что все образцы во всем диапазоне частот демонстрируют значение $\tan(\delta)$ меньше 1, а так как $\tan(\delta) = G''/G'$, то в материалах преобладают упругие свойства. При низких частотах до 1 рад/с значение $\tan(\delta)$ для образцов с добавлением СО-4 уменьшается очень резко, и при частотах больше 0,2 рад/с становится ниже, чем для образцов без СО-4. Это указывает на то, что ПКМ с добавлением СО-4 быстрее теряет свою вязкость, тогда как для ПКМ без СО-4 это происходит относительно плавно.

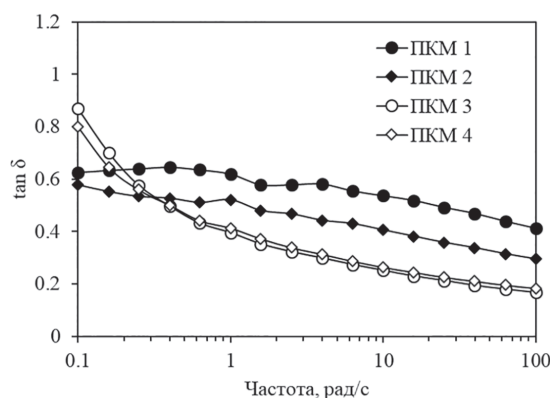


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса угла потерь $\tan(\delta)$ при 180°C.

Кривые Хана в зависимости от температуры

В ходе эксперимента кривые Хана были построены при трех разных температурах: 170°C, 180°C и 190°C при изменении массового содержания ПЭНД. Как показано на рис. 5 и 6, наклоны кривых Хана для всех образцов при всех температурах больше 1 (наклон 1 в графике указан черной пунктирной линией), поэтому упругие свойства занимают доминирующее положение в смесях. Стоит отметить, что кривые Хана также являются частотной характеристикой, так как строятся на основе зависимостей G' и G'' от частоты сдвига.

Для образцов без добавления СО-4 кривые Хана являются линейными при низких частотах, при этом зависимости от температуры и состава не сильно расходятся. При высоких частотах кривые Хана начинают демонстрировать небольшую нелинейность. Исходя из этого, можно предположить, что данные ПКМ являются в большей степени гомогенными.

Кривые Хана для образцов с добавлением СО-4 являются нелинейными, причем наблюдается заметное различие в зависимостях

от температуры и от состава. Это означает, что в материале присутствует сильное фазовое разделение и компоненты реологически не совмещаются.

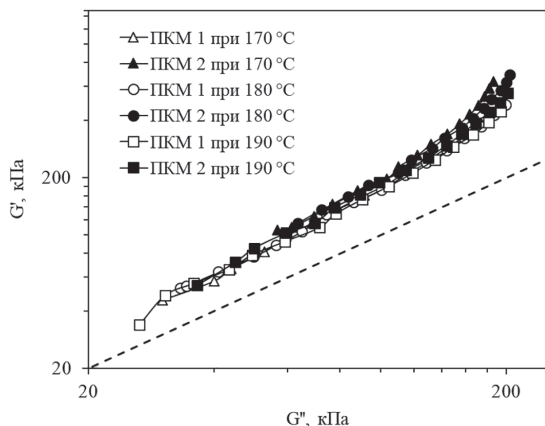


Рис. 5. Кривые Хана при температурах 170°C, 180°C и 190°C для ПКМ 1 и ПКМ 2.

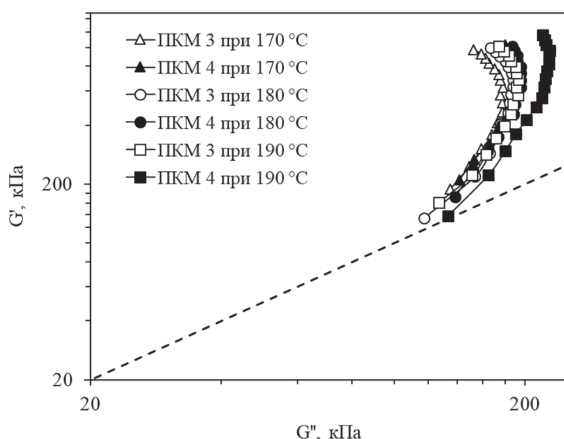


Рис. 6. Кривые Хана при температурах 170°C, 180°C и 190°C для ПКМ 3 и ПКМ 4.

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований ПКМ на основе СВМПЭ установлено, что добавление к исходным смесям 0,5 масс.% стабилизатора СО-4 сильно влияет на их реологическое поведение и, соответственно, экструзируемость. Для образцов с добавлением СО-4 во всем диапазоне частот значение G' выше, что свидетельствует об изменении конформации макромолекулярных цепей.

ПКМ с добавлением СО-4 демонстрируют большие значения комплексной вязкости η^* во всем диапазоне частот, следовательно, происходит ухудшение их технологичности. При этом для всех исследованных образцов во всем диапазоне частот значение тангенса угла потерь $\tan(\delta)$ меньше 1, т.е. в материалах преобладают упругие напряжения.

Исходя из кривых Хана было показано, что после добавления к образцам СВМПЭ+ПЭНД+СК стабилизатора СО-4 проявляется сильное фазовое разделение и компоненты реологически не совмещаются. Это приводит к потере способности перерабатываться методом экструзии.

Исследование ПТР показало, что образцы СВМПЭ+ПЭНД+СК после добавления СО-4 теряют свою текучесть, что, в свою очередь, хорошо согласуется с результатами реологических исследований, полученных с использованием RPA 2000.

Таким образом установлено, что стабилизатор СО-4 не подходит для рассмотренной полимерной композиции на основе СВМПЭ, содержащей ПЭ и стеариновую кислоту, т.к. повышает вязкость и упругость системы. В связи с этим необходимо продолжение исследований по подбору совместимых компонентов с целью разработки климатически стойких экструзируемых материалов на основе СВМПЭ.

Литература

- Chen X., Wang X., Cao C., Yuan Z., Yu D., Li F., Chen X. Elongational Flow Field Processed Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends with Distinct Interlayer Phase for Enhanced Tribological Properties // *Polymers*. 2021. V. 13. №12. – P. 1933. doi.org/10.3390/polym13121933.
- He S., He H., Li Y., Wang D. Effects of maleic anhydride grafted polyethylene on rheological, thermal, and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene/poly (ethylene glycol) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. №43. DOI:10.1002/app.42701.
- Li Y., He H., Ma Y., Geng Y., Tan J. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. V. 2. №1. – P. 51. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.08.004.
- Gamna F., Spriano S. Vitamin E: A review of its application and methods of detection when combined with implant biomaterials // *Materials*. 2021. V. 14. №13. – P. 3691. https://doi.org/10.3390/ma14133691.
- Панин С.В., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Донцов Ю.В., Бочкарева С.А., Алексенко В.О. Разработка составов экструзируемых полимер-полимерных СВМПЭ-композиций для технологий аддитивного производства // *Современные наноматериалы*. 2020. – С. 82–106.
- Petukhova E.S., Fedorov A.L. Investigation of the climate resistance of stabilized polyethylene composite materials // *Procedia Structural Integrity*. 2019. V. 20. – P. 75.
- Han C.D., Kim J. Rheological technique for determining the order-disorder transition of block copolymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1987. V. 25. №8. – P. 1741. doi.org/10.1002/polb.1987.090250815.
- Han C.D., Chuang H.K. Criteria for rheological compatibility of polymer blends // *Journal of applied polymer science*. 1985. V. 30. №11. – P. 4431. doi.org/10.1002/app.1985.070301118.
- Гоголева О.В., Петрова П.Н., Федоров А.Л., Кондаков М.Н., Колесова Е.С. Разработка экструзируемых композиций на основе СВМПЭ // *Вопросы материаловедения*. 2022. №4 (112). – С. 77–82. doi.org/10.22349/1994-6716-2022-112-4-77-82.
- Колесова Е.С., Гоголева О.В., Петрова П.Н. Разработка ПКМ на основе СВМПЭ с высокой стабильностью свойств в условиях резко-континентального климата // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2021. Т. 26. №4. – С. 122–131.
- Liu L., Zhao H., Wang F., Xue P., Tian J. Rheological behavior and flow instability in capillary extrusion of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/high-density polyethylene/nano-SiO₂ blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. V. 136. №26. – P. 47713. doi.org/10.1002/app.47713.
- Bhusari S.A., Sharma V., Bose S., Basu B. HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility // *Journal of the Royal Society Interface*. 2019. V. 16. №150. – P. 20180273. doi.org/10.1098/rsif.2018.0273.
- Li Y., He H., Ma Y., Geng Y., Tan J. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. V. 2. №1. – P. 51. doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.08.004.
- Chen X., Wang X., Feng Y., Qu J., Yu D., Cao C., Chen X. Enhancing Chain Mobility of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene by Regulating Residence Time under a Consecutive Elongational Flow for Improved Processability // *Polymers*. 2021. V. 13. №13. – P. 2192. doi.org/10.3390/polym1312192.
- Zhang X., Tan Y., Li Y., Zhang G. Effect of OMMT on microstructure, crystallisation and rheological behaviour of UHMWPE/PP nanocomposites under elongation flow // *Plastics, Rubber and Composites*. 2018. V. 47. №7. – P. 315. doi.org/10.1080/14658011.2018.1491718.

Исследование свойств комбинированных многослойных полимерных материалов
для воздухоплавательной техники

Study of the properties of combined multilayer polymer materials for aeronautical equipment

А.А. ЕФРЕМОВА¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, Т.А. ИВАНЕНКО², И.Н. ЦАПЕНКО², А.А. ЩЕПЕЛЕВ¹

А.А. EFREMOVA¹, N.M. CHALAYA¹, T.A. IVANENKO², I.N. TSAPENKO², A.A. SHCHEPELEV¹

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

² Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

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

² Joint Stock Company “Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

Приведены результаты исследований изменений физико-механических свойств термостойких полиэтилентерефталатных (ПЭТ), полиимидных (ПИ) и фторопластовых (ФП) плёнок, а также синтетических полиэтилентерефталатных (ПЭТ) и арамидных тканей в широком интервале заданных температур выдержки и времен температурных воздействий. Выявлены наиболее приемлемые термостойкие полимерные плёнки и ткани для использования их в надувных конструкциях воздухоплавательной техники. Оценка эксплуатационных параметров исследуемых материалов показала линейный характер изменения свойств в заданном температурном и временном интервале исследований.

Ключевые слова: комбинированные материалы, ПЭТ, ПИ, ФП плёнки, ткань ПЭТ, арамидная ткань, прочность, усадка комбинированных материалов

The results of studies of changes in the physical and mechanical properties of heat-resistant polyethylene terephthalate (PET), polyimide (PI) and fluoroplastic (PP) films, as well as synthetic polyethylene terephthalate (PET) and aramid fabrics in a wide range of specified exposure temperatures and temperature exposure times are presented. The most suitable heat-resistant polymer films and fabrics for use in inflatable structures of aeronautical equipment have been identified. An assessment of the operational parameters of the investigated materials showed linear character of change in properties in a given temperature and time interval of researches.

Keywords: combined polymer materials, PET, PI, FP films, PET fabric, aramid fabric, strength, shrinkage of composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-19-23

Введение

Комбинированные многослойные материалы – системы на базе полимерных пленок и различных слоёв других материалов (тканей, бумаги, фольги и т.д.), соединённых адгезивами. В них сочетаются прочностные характеристики, например, тканей с эластичными, барьерными и другими свойствами полимерных пленок.

Такие материалы нашли широкое применение во многих отраслях промышленности: упаковка пищевых и медицинских продуктов, автомобиле- и приборостроение. Большое значение полимерные комбинированные материалы имеют и в авиа- и космической промышленности, где они применяются для производства надувных конструкций воздухоплавательной техники.

Целью данного исследования является изучение свойств полимерных пленок и синтетических высокомолекулярных тканей в широком температурном интервале для оценки возможности их применения в надувных конструкциях.

Экспериментальная часть

Полимерные комбинированные материалы (ПКМ) для надувных конструкций, применяемых в воздухоплавательной технике, долж-

ны обеспечивать высокую термостойкость, разрывную прочность, газонепроницаемость и атмосферостойкость.

Термостойкость определяет предельную температуру, при которой полимер не подвергается процессам химической деструкции. Химическая устойчивость полимеров при нагреве характеризуется температурой деструкции T_d (аварийная температура работоспособности полимеров и полимерных материалов, когда их начальные свойства утрачиваются полностью и необратимо) [1].

На основании исследований [2, 3] и научных работ, ранее проведенных в АО «МИПП НПО «Пластик», были выбраны следующие полимерные пленки: полиимидная, полученная методом полива полипиромеллитамидокислоты на формующую поверхность с последующей термоидизацией (ПИМ, ТУ 6-19-121–85); полиэтилентерефталатная, изготовленная методом экструзии расплава на поверхность вала с последующей ориентацией, термофиксацией и охлаждением полотна (ПЭТ-КЭ, ГОСТ 24234–80); и фторопластовая на основе Ф4-МБ, полученная плоскощелевой экструзией расплава (ФП, ТУ 22.21.30.30-010-04806898–2019). Их физико-механические характеристики и температурные интервалы эксплуатации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика полимерных пленок.

Наименование показателя	Пленка полиимидная (ПИМ) ТУ 6-19-121–85	Пленка полиэтилентерефталатная (ПЭТ) ГОСТ 24234–80	Пленка фторопластовая ТУ 22.21.30-010-04806898–2019
Интервал рабочих температур, °С	От минус 60 до плюс 220	От минус 70 до плюс 180	От минус 200 до плюс 200
Прочность при разрыве, МПа, не менее	147 (в продольном направлении) 137 (в поперечном направлении)	172 для пленки тип КЭ, сорт высший	25
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	60 (в обоих направлениях)	50 для пленки тип КЭ	300 – 350

Помимо хороших прочностных показателей при выборе пленок также был сделан акцент на их химическую и радиационную устойчивость, газопроницаемость и адгезию к различным подложкам. Таким образом, помимо хорошей термостойкости и прочности, выбранные пленки устойчивы к воздействию кислот и щелочей, ионизирующих излучений, а при комбинировании с синтетическими тканями такие материалы дают хорошие значения по газопроницаемости.

Свойства пленок были исследованы в широком температурно-временном интервале. Параметры исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Температурно-временные параметры исследования.

Температура, °C	минус 50	+90	+120	+180
Время, ч	48	48	1	0,5

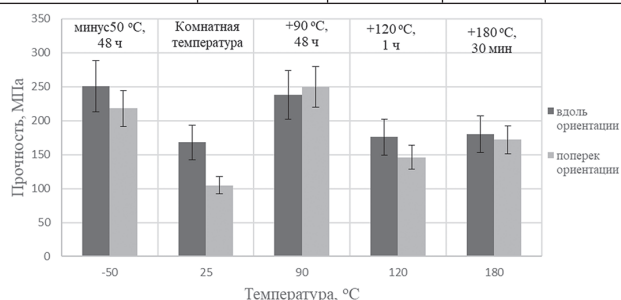


Рис. 1. Изменение прочности при разрыве полиимидной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

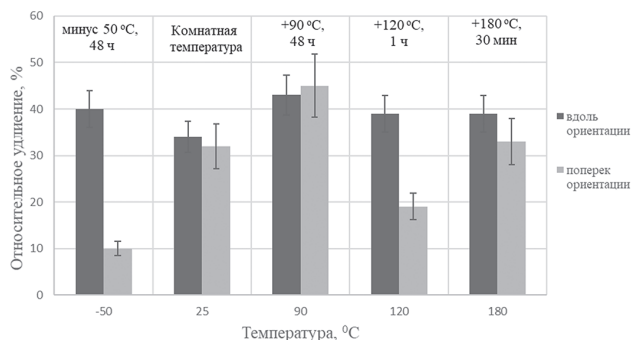


Рис. 2. Изменение относительного удлинения полиимидной пленки толщиной 12 мкм при разрыве от температуры предварительной обработки.

Физико-механические характеристики оценивались по изменению прочности и относительного удлинения при разрыве. Испытание проводилось по ГОСТ 14236–81.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследования свойств полиимидной пленки.

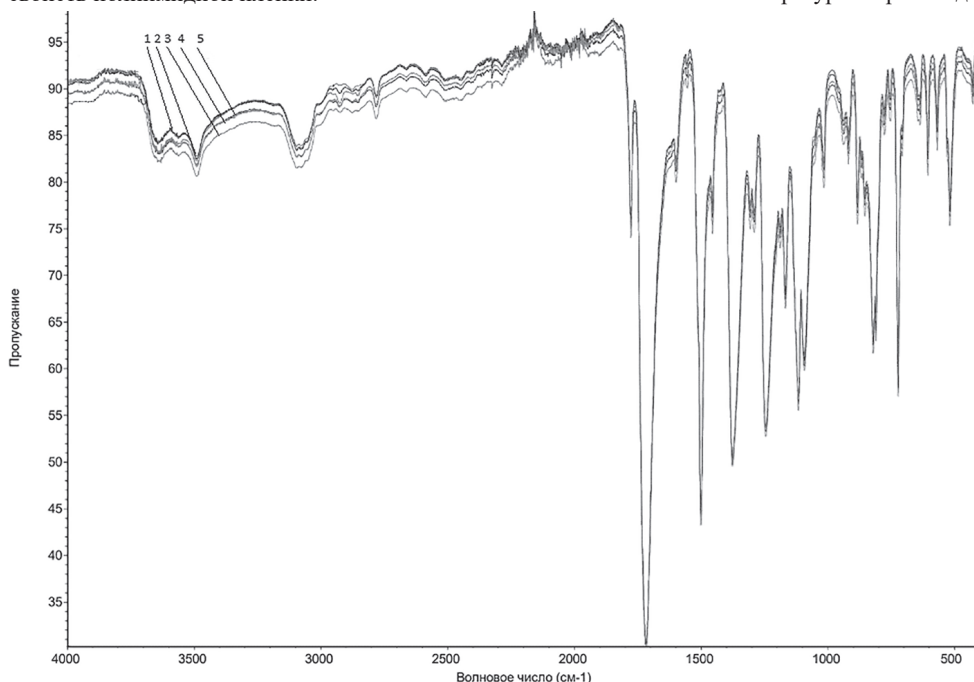


Рис. 3. Сравнительная ИК-спектрограмма термообработанных пленок ПМ:
1 – комнатная температура, 2 – минус 50°C (48 ч), 3 – 90°C (48 ч), 4 – 120°C (1 ч), 5 – 180°C (30 мин).

Можно отметить, что наибольшие значения прочности при разрыве достигаются при температурах предварительной обработки минус 50°C и +90°C, где время воздействия максимально – 48 часов. Рост прочности при высоких температурах связан с химическими процессами, в частности – циклизацией полиимидов. При отрицательной температуре высокая прочность может быть связана с возрастанием степени кристалличности материала.

Для оценки химической структуры полиимидной пленки после температурного воздействия были сняты ИК-спектрограммы пропускания. Особый интерес представляют области 4000–2500 см⁻¹ и 2500–1500 см⁻¹. В первой области наблюдаются пики, характерные для полиимидных молекул: C=C, C-C, C=O, C=N, ароматические и гетероциклические кольца. Во второй области возможны полосы поглощения функциональных групп O-H, а также различные типы связей C-H [4].

Сравнительная ИК-спектрограмма представлена на рис. 3.

Из результатов исследования ИК-спектров полиимидной пленки ПМ в широком температурном интервале наблюдаются характерные пики функциональных групп, ароматических и гетероциклических ядер. При сравнении диаграмм можно сделать вывод, что в интервале от минус 50 до +180°C химические превращения, такие как последующая имидизация и термоокислительная деструкция, в материале не происходят.

На рисунках 4–7 представлены результаты изучения деформационно-прочностных свойств полиэтилентерефталатных пленок толщиной 8 и 12 мкм.

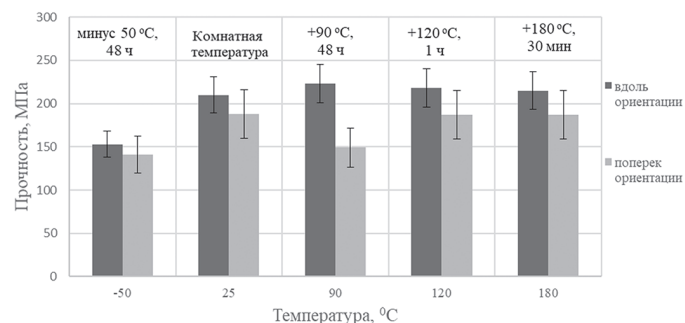


Рис. 4. Изменение прочности при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

При сравнении полиэтилентерефталатных пленок двух толщин – 8 и 12 мкм – можно отметить, что большей прочностью обладает пленка толщиной 12 мкм. Из результатов испытаний следует, что прочность и относительное удлинение при разрыве с ростом температуры предварительной обработки практически не изменяют своих значений. Это объясняется высокой температурой плавления ПЭТ, вследствие чего фазовых переходов в данном интервале температур не происходит.

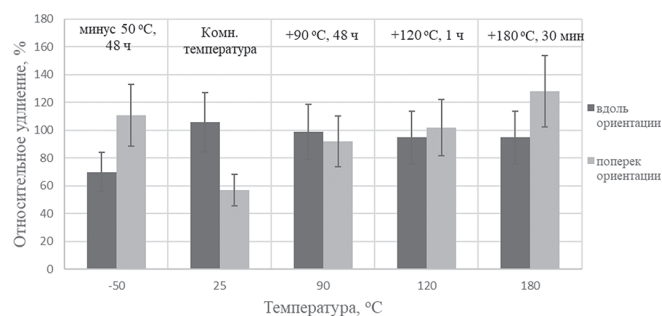


Рис. 5. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

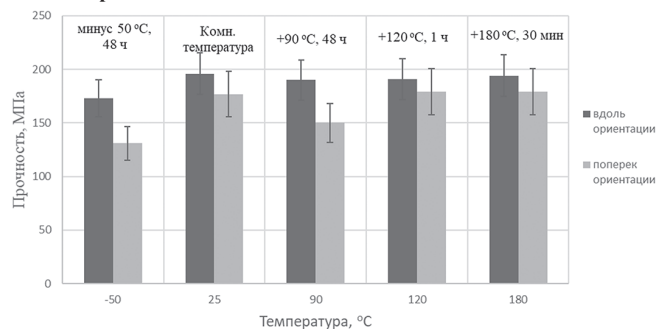


Рис. 6. Изменение прочности при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 8 мкм от температуры предварительной обработки.

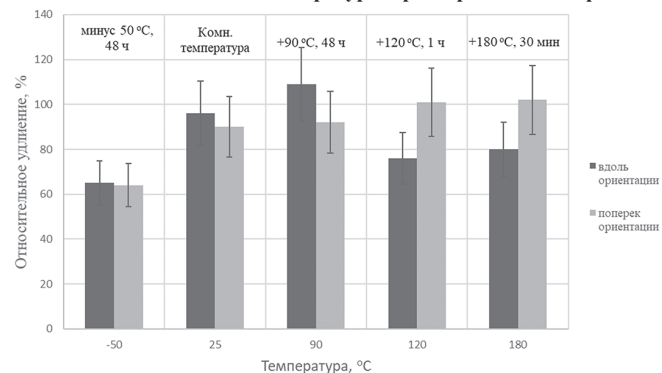


Рис. 7. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 8 мкм от температуры предварительной обработки.

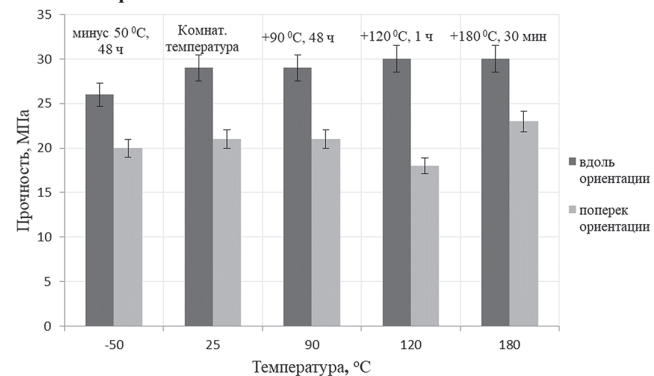


Рис. 8. Изменение прочности фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б толщиной 35 мкм от температуры предварительной обработки.

Фторопласты – аморфные термопласты с высокими температурами стеклования и плавления (свыше +320°C). Для таких мате-

риалов характерна низкая прочность при разрыве и высокие значения относительного удлинения при разрыве. Исходя из полученных данных, пленки на основе Ф-4МБ-Б сохраняют свою прочность и относительное удлинение в выбранном температурном диапазоне обработки.

Для оценки эксплуатационных свойств определялась линейная усадка вдоль и поперек ориентации.

Размеры образцов были следующими:

А) Ф-4МБ Б – образец 100×200 мм;

Б) ПЭТ КЭ – образец 100×200 мм;

В) ПМ – образец 160×160 мм.

На образцах отмечался квадрат с длиной сторон 100 мм, по изменению размеров которого с помощью металлической линейки со шкалой 1 мм оценивалась усадка материала.

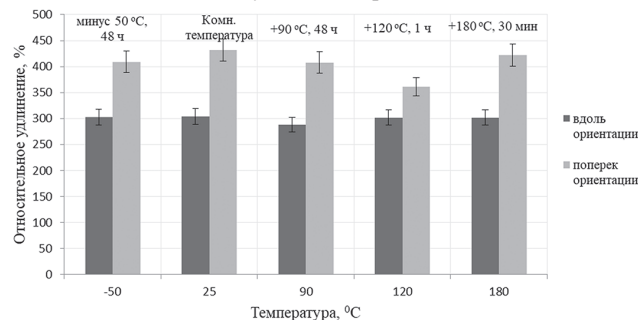


Рис. 9. Изменение относительного удлинения при разрыве фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б толщиной 35 мкм от температуры предварительной обработки.

Обработка полученных результатов проводилась по ГОСТ 8.736–2011, рассчитывались доверительные интервалы погрешности измеряемой величины и по полученным данным строились графические зависимости.

Результаты определения усадки представлены в таблице 3.

Выбранные пленки в исследуемом температурно-временном интервале имеют незначительную усадку. В первую очередь это связано с высокой температурой плавления материала, и в данном температурном интервале происходит релаксация напряжений. Таким образом, полимерные пленки на основе следующих материалов – Ф-МБ, ПЭТ и ПИ – могут быть применены для разработки термостойких надувных конструкций, причем их усадка не будет влиять на качество комбинированного материала.

В таблице 4 представлены исследованные синтетические высококомодульные ткани и их основные характеристики.

В области разработки надувных конструкций воздухоплавательной техники нашли широкое применение следующие высококомодульные синтетические ткани – арамидная и полиэфирная.

Ткани на основе пара-aramидных волокон обладают длительной термостойкостью свыше 250°C. При этом тип кручения волокон и переплетения нитей никак не влияет на поведение материала при высокотемпературном режиме эксплуатации [5].

Волокна на основе полиэтилентерефталата обладают такими же высокими механическими характеристиками, как и другие материалы на основе этого полимера [6]. Ткань устойчива к разрывным и раздирающим нагрузкам, обладает хорошими барьерными свойствами и не разрушается под воздействием агрессивных сред, как кислоты и щелочи.

Исследование изменения прочности и относительного удлинения синтетических тканей после температурного воздействия (условия приведены в табл.1) проводилось по методике в соответствии с ГОСТ 29104.4.

Таблица 3. Зависимость линейной усадки пленок от температуры.

Тип пленки	Линейная усадка, %					
	90°C (48 ч)		120°C (60 мин)		180°C (30 мин)	
	Вдоль ориентации	Поперек ориентации	Вдоль ориентации	Поперек ориентации	Вдоль ориентации	Поперек ориентации
ПИ 12 мкм	0,5±0,3	0,5±0,3	0,8±0,5	0,7±0,6	1±0,3	0,9±0,5
ПЭТ 12 мкм	0,5±0,3	0,6±0,5	0,8±0,7	0,6±0,13	0,5±0,3	0,5±0,3
ПЭТ 8 мкм	0,4±0,3	0,7±0,5	0,8±0,5	0,5±0,3	1±0,5	0,8±0,5
Ф-4МБ-Б	0,6±0,4	0,7±0,3	0,9±0,3	0,9±0,4	0,9±0,5	0,9±0,4

Таблица 4. Характеристики высокомодульных синтетических тканей.

Наименование показателя	Ткань арамидная РУСЛАН СВМ-Н, арт. 5494-17, ТУ 13.20.31-208-35227510-2017	Ткань полиэфирная техническая, марка ТЛФ-5 ГОСТ 26095-84
Интервал рабочих температур,	от минус 60°C до плюс 300°C	от минус 70°C до плюс 180°C
Разрывная нагрузка, Н, не менее:		
по основе	3430	372
по утку	3430	372
Относительное удлинение при разрыве, %, не более:		
по основе	10	24
по утку	10	24

Таблица 5. Значения линейной усадки термообработанных синтетических тканей.

Усадка, %	Линейная усадка, %					
	90°C (48 ч)		120°C (60 мин)		180°C (30 мин)	
	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку
Арамидная ткань (ТУ 13.20.31-208-35227510 – 2017)	0,2±0,1	0,3±0,2	0,5±0,4	0,5±0,3	0,3±0,2	0,4±0,2
Полиэфирная ткань (ГОСТ 26095 – 84)	0,3±0,2	0,3±0,2	0,3±0,2	0,4±0,3	0,6±0,2	0,5±0,2

Образцы для испытания подготавливались в соответствии с ТУ или ГОСТ, которым нормируется выбранный материал.

На рисунках 10–13 представлены графические зависимости изменения этих параметров от температуры.

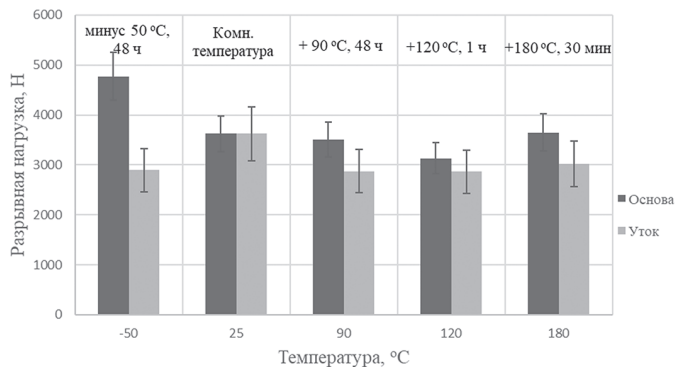


Рис. 10. Изменение разрывной нагрузки арамидной ткани Руслан СВМ-Н арт. 5494-17 от температуры предварительной обработки.

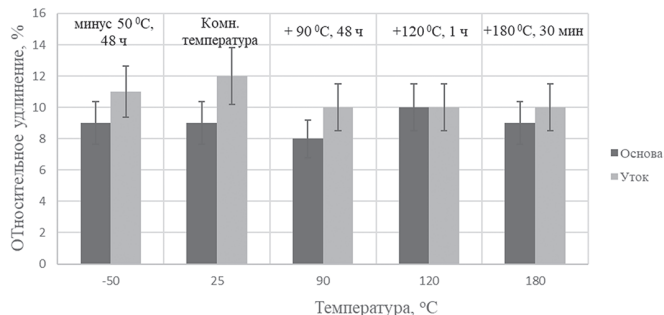


Рис. 11. Изменение относительного удлинения при разрыве арамидной ткани Руслан-СВМ-Н арт. 5494-17 от температуры предварительной обработки.

В результате проведенных исследований удалось установить, что с ростом температуры воздействия на материал происходит незначительное снижение прочности, а деформационные характеристики остаются при этом практически неизменными.

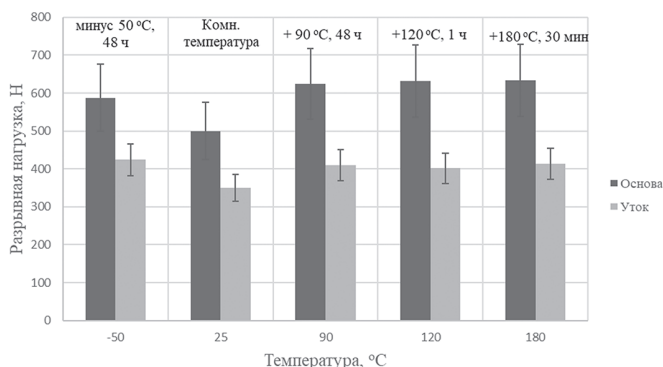


Рис. 12. Изменение разрывной нагрузки полиэфирной ткани марки ТЛФ-5 от температуры предварительной обработки.

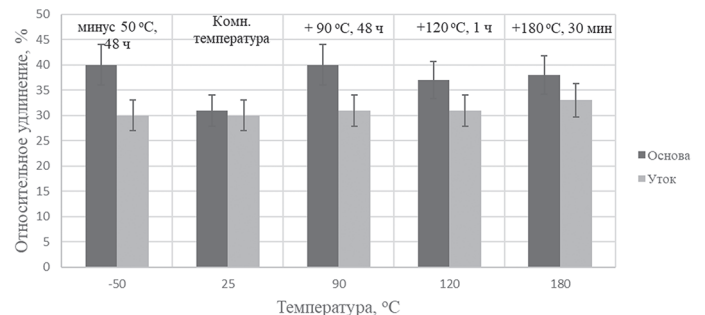


Рис. 13. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэфирной ткани марки ТЛФ-5 от температуры предварительной обработки.

Из полученных данных можно сделать вывод, что полиэфирная ткань имеет меньшую прочность по сравнению с арамидной тканью. При всем этом полиэфирная ткань после термообработки в исследуемом диапазоне температур сохраняет свою прочность и относительное удлинение. Такое поведение при различных температурах может найти применение при разработке менее прочных комбинированных материалов, для которых требуется повышенная термостойкость.

В таблице 5 приведены значения линейной усадки синтетических тканей в исследуемом температурном интервале термообработки.

Линейная усадка арамидной ткани не превышает 0,6% в обоих направлениях полотна, а полиэфирной – не более 0,5%.

Сравнивая значения линейной усадки и характер ее изменения для выбранных материалов, можно сделать вывод о том, что усадка синтетических тканей практически в 2 раза меньше, чем у полимерных пленок. Абсолютные значения усадки малы, поэтому для компенсации напряжений при сборке КММ рекомендуем соединять пленки с обеих сторон ткани.

На основании проведенных исследований по изучению способности пленок и тканей сохранять свои свойства в широком температурном интервале была рекомендована следующая конструкция комбинированного многослойного материала (рис. 14).

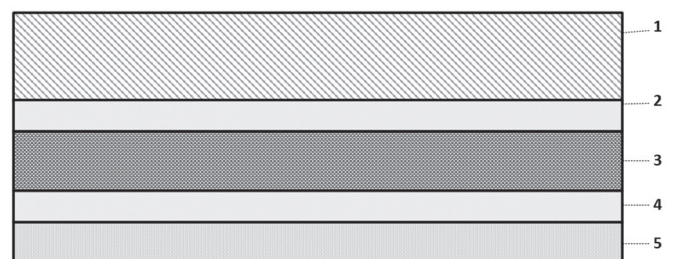


Рис. 14. Конструкция комбинированного многослойного материала.

Материал состоит из следующих слоев: 1 – фторопластовая пленка на основе Ф-4МБ-Б, активированная плазмой с двух сторон, толщиной 35 мкм; 2, 4 – клей МТК-1; 3 – арамидная ткань Руслан СВМ-Н; 5 – полиимидная пленка ПМ толщиной 12 мкм.

Такая конструкция КММ выбрана с целью уменьшения усадки и коробления изделий при работе в условиях высоких температур.

Выбранные пленки имеют схожие показатели температурной усадки и характера ее изменения, что снижает риски расслоения композиции при нагревании.

В таблице 6 приведены основные физико-механические характеристики разработанного материала:

Определение разрывной нагрузки и адгезионной прочности проводилось по методике ГОСТ 30303–95, а исследование адгезионной прочности при расслаивании – по ГОСТ 28966.1–91.

Таблица 6. Характеристики разработанного КММ.

Параметр	Значение
Разрывная нагрузка, Н, образец 50×200 мм	2490
Относительное удлинение при разрыве, %	4
Адгезионная прочность при расслаивании, Н/м:	
между слоями 1 и 3	242
между слоями 3 и 5	476

Из полученных данных видно, что КММ обладает высокой прочностью и низким удлинением при разрыве. Это связано с тем, что основную разрывную нагрузку на себя берет арамидная ткань, которая обладает схожими характеристиками. При исследовании адгезионной прочности получено, что адгезия между полиимидной пленкой и арамидной тканью выше, чем между арамидной тканью и фторопластовой пленкой. Полученные значения по адгезионной прочности удовлетворяют требованиям, которые предъявляются при разработке надувных конструкций в воздухоплавательной технике.

Заключение

Таким образом, в ходе исследования свойств полимерных пленок и высокомодульных тканей на основе термостойких полимерных материалов было показано, что выбранные компоненты для разработки многослойных комбинированных материалов не теряют своих свойств в исследуемом температурном интервале.

Прочностные характеристики выбранных материалов практически не изменяются в выбранном температурном интервале, а

усадка незначительна и близка по значениям между собой. Таким образом, комбинированные многослойные материалы на основе исследованных пленок и тканей будут оставаться работоспособными и не разрушаться под действием знакопеременных температур.

В ходе работы был рекомендован комбинированный многослойный материал, который обладает высокой прочностью в условиях растяжения и хорошей адгезией между слоями. На основании полученных данных можно сделать вывод, что полученный материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым для разработки и эксплуатации надувных конструкций в воздухоплавательной технике.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / под ред. Бессонова М.И.. Л.: Наука. 1983. 306 с.
3. Бейдер Э.Я. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №3. С. 30–44.
4. Романко О.И., Шаповал В.Н. О связи химического строения и термических свойств полиимидов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». 2016. №2 (65). С. 103–113.
5. Collision-assisted erosion of hydrocarbon polymers in atomic-oxygen environments / Minton T. K. et al. // High Performance Polymers. 2000. V. 12. №1. P. 27–42.
6. Deopura B. L., Padaki N. V. Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and aramid fibres // Textiles and Fashion. – Woodhead Publishing, 2015. P. 97–114.
7. Wilson J. Handbook of textile design // Elsevier. 2001. P. 328–391.

**Механизм инициирования катионной полимеризации этилена
в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия
в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2 на квантовом уровне**
**Mechanism of initiation of ethylene cationic polymerization
in the presence of an aluminum chloride aquacomplex in heptane
with a stoichiometric composition of 1:1:1:2 at the quantum level**

В.А. БАБКИН¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, А.В. ИГНАТОВ¹, М.И. АРЦИС², В.С. БЕЛОУСОВА³

V.A. BABKIN¹, D.S. ANDREEV¹, A.V. IGNATOV¹, M.I. ARTSIS², V.S. BELOUSOVA³

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Волгоградская область, г. Михайловка, Россия

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

³ Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky branch of Volgograd State Technical University, Volgograd region, Mikhaylovka, Russia

² N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

chembio@sky.chph.ras.ru

В настоящей работе теоретическим квантовохимическим методом *ab initio* RHF изучен механизм инициирования этилена в присутствии катализатора хлорид алюминия – вода в растворителе гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. Получено значение энергии активации и теплового эффекта этой реакции. Эти данные могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации, а также могут быть использованы при разработке новых технологических процессов полиэтилена с заданными физико-химическими свойствами, которые необходимы для волоконной оптики.

Ключевые слова: этилен, метод *ab initio* RHF 3.21G, реакция инициирования, хлорид алюминия – вода, энергия активации, тепловой эффект, растворитель, гептан

In this paper, the mechanism of ethylene initiation in the presence of an aluminum chloride – water catalyst in a heptane solvent of stoichiometric composition 1:1:1:2 was studied using the *ab initio* RHF theoretical quantum chemical method. The activation energy and thermal effect of this reaction were obtained. These data can be useful for further research in the field of cationic polymerization, and can also be used in the development of new technological processes of polyethylene with specified physicochemical properties characteristic of fiber optics.

Keywords: ethylene, *ab initio* RHF 3.21G method, initiation reaction, aluminum chloride – water, activation energy, thermal effect, solvent, heptane

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-24-26

Введение

Этилен, химическое соединение с формулой C_2H_4 , является важным компонентом в производстве полиэтилена [1]. Полиэтилен, полимер, получаемый из этилена, широко используется в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Полиэтилен является одним из наиболее распространенных пластиков в мире и имеет широкий спектр применений, используется в производстве пленки и упаковки, пластиковых бутылок, контейнеров, труб, изоляционных материалов, электрических кабелей, деталей автомобилей и т.п. В медицине этилен также применяется, например, в процессе стерилизации медицинского оборудования. Несмотря на свою популярность, производство полиэтилена также имеет некоторые негативные стороны: в процессе синтеза полиэтилена из этилена выделяется большое количество парниковых газов. Поэтому в последние годы проводятся исследования и разработки новых методов производства полиэтилена с меньшим негативным воздействием на окружающую среду. Одним из таких методов является использование катализаторов, работающих на основе наноструктурных материалов, обладающих высокой активностью и селективностью в процессе полимеризации этилена. Их использование позволяет сделать процесс производства полиэтилена более экологически безопасным.

Кроме того, современные исследования направлены на разработку биоразлагаемого полиэтилена, который может разлагаться в

природных условиях, что позволит в будущем уменьшить объем пластиковых отходов. Биоразлагаемый полиэтилен может быть использован в упаковке продуктов питания, сельскохозяйственных пленках и других областях, где требуется временное использование пластиковых материалов. Таким образом, разработка новых методов производства полиэтилена с более низким воздействием на окружающую среду и создание биоразлагаемых аналогов являются актуальными направлениями в современной промышленности.

Чтобы получить полиэтилен с необходимыми физико-химическими свойствами, процесс полимеризации должен быть тщательно контролируемым. Одним из способов управления реакцией полимеризации является изменение лигандного окружения кислоты Льюиса и Бренстеда, которые являются частью комплексных катализаторов процесса полимеризации. Модификация этих катализаторов позволяет варьировать скорость процесса полимеризации и молекулярную структуру полимера, что в свою очередь влияет на его свойства и параметры. Управление реакцией полимеризации в процессе производства может быть осуществлено путём варьирования лигандного окружения кислоты Льюиса и Бренстеда, которые входят в состав комплексных катализаторов этого процесса, так как полимеризация является процессом каталитическим. Меняя природу кислоты Льюиса ($AlCl_3R_{3-n}$, BF_3R_{3-n} , $MgCl_2R_{2-n}$ и др.) и Бренстеда (протонатора H_2O , HCl , HF , ROH), а также природу растворителя (гептан, толуол различного стехиометрического состава с катализатором), например, $1(AlCl_3) : 1(H_2O) : 1(C_2H_4) : 1(гептан)$,

можно получать полиэтилен с заранее заданными свойствами [2, 3]. Для этого нужно знать механизмы полимеризации (в частности, катионной) – иницирование, рост, обрыв. Из вышесказанного ясно, что управлять процессом полимеризации лучше на стадии иницирования, меняя природу кислоты Льюиса и Бренстеда. Кроме того, несомненный интерес представляет внедрение в практику новых, более эффективных каталитических систем, так как в рамках известных каталитических систем этилен трудно полимеризуется по катионному механизму. Применение новых катализаторов с более низкой энергией активации и более высоким тепловым эффектом реакции может способствовать повышению качества полиэтилена. В связи с этим, изучение механизма иницирования этилена в присутствии различных катализаторов и, в частности, $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ в гептане на квантовом уровне является актуальным, так как параллельно с изучением механизма мы получаем важную информацию об энергии активации и тепловом эффекте реакции, которые нужно знать при разработке новых технологических процессов синтеза полиэтилена с новыми, уникальными свойствами, направленными на улучшение физико-химических свойств полиэтилена.

Целью настоящей работы является расчёт на электронном уровне механизма иницирования этилена в присутствии катализатора $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2 теоретическим квантовохимическим методом RHF и оценка значений активационного барьера (E_A) и теплового эффекта (Q).

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации системы $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ –этилен–гептан стехиометрического состава 1:1:1:2 был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* RHF в базисе 3-21G как один из лучших методов для оценивания квантовохимических параметров [4, 5]. Для моделирования использовалось программное обеспечение [6–8]. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом этилена C(1). Нами было проведено исследование механизма иницирования с использованием методики, которая ранее была применена в работах [9, 10]. В качестве координаты реакции была выбрана связь $\text{R}_{\text{C}(1)\text{--H}(8)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на каждом шаге взаимодействия катализатора и этилена выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты расчетов

Результаты расчетов позволяют нам получить более подробное представление о механизме иницирования катионной полимеризации этилена в присутствии катализатора $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. На рис. 1 представлена исходная модель. Конечная структура после взаимодействия катализатора с мономером показана на рис. 2. Изменение общей энергии системы вдоль выбранных координат реакции представлено на рис. 3. Изменение зарядов на атомах моделей показано на рис. 4.

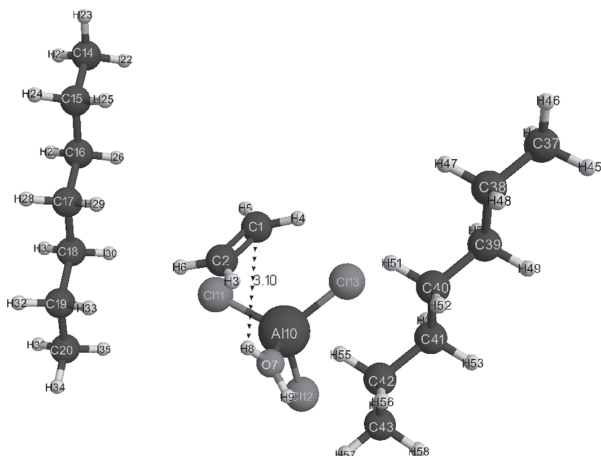


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия этилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2.

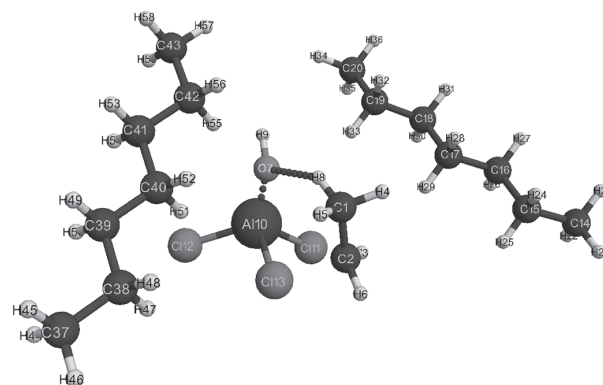


Рис. 2. Конечная модель взаимодействия этилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2.

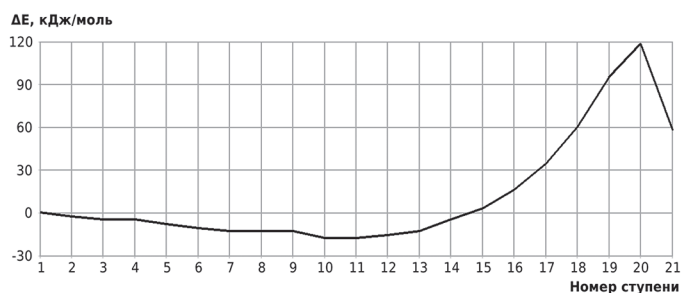


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль направления реакции (I).

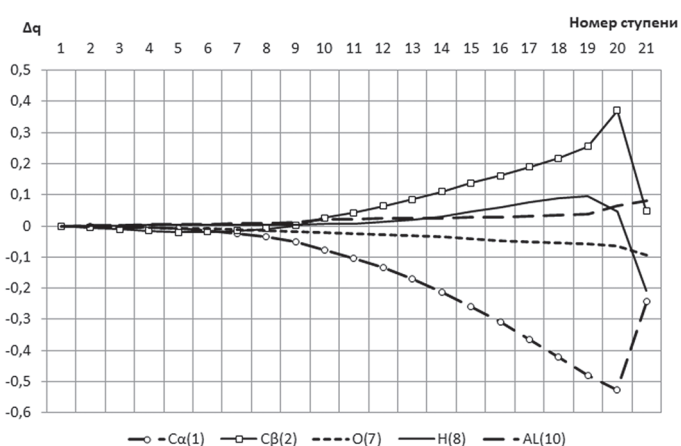


Рис. 4. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($\text{C}_\alpha(1)$, $\text{C}_\beta(2)$, $\text{O}(7)$, $\text{H}(8)$, $\text{Al}(10)$).

В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей $\text{O}(7)\text{--H}(8)$, превращение двойной $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ связи в одинарную и формирование новой связи – $\text{C}(1)\text{--H}(8)$ и противоиона $[\text{AlCl}_3 - \text{OH}]^-$ (см. рис. 2). Энергетический барьер реакции равен 136 кДж/моль, а энтальпия равна 76 кДж/моль. Реакция носит эндотермический характер.

Заключение

Таким образом, нами была изучена стадия иницирования катионной полимеризации этилена под действием комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. Получена электронная структура образовавшегося активного центра. Рассчитаны значения E_A и Q этой реакции. Установлено, что реакция эндотермична и носит черты согласованных взаимодействий. Полученные данные квантовохимических расчётов ($E_A = 136$ кДж/моль и $Q = 76$ кДж/моль) могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации и создания квантовой теории электрофильных процессов, а также для поиска новых, более эффективных (селективных, экологически чистых и т.п.) катализаторов для получения полиэтилена с заданными физико-химическими свойствами.

Литература

1. Этилен [Электронный ресурс] // Википедия. 2023. URL: <https://ru.wikipedia.org/?curid=226&oldid=130895522> (дата обращения: 29.11.2023).

2. Кеннеди Дж. [Kennedy J.] Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 431 с.
 3. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов // Уфа: Гилем, 1996. 188 с.
 4. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия // М.: Юрайт, 2016. 555 с.
 5. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела // М.: Бином, 2010. 422 с.
 6. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol.14. PP. 1347–1363.
 7. Granovsky A.A. Firefly version 8: [Электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program. 2013. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 18.09.2023).
 8. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. 1998. №16. PP. 133–138.
 9. Babkin, V.A. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Propylene With Chloride–Aluminium Aquacomplex / V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. 2020. Vol. 43, №1. PP. 24–29.
 10. Babkin, V.A. Quantum Chemical Study Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Isobutylene With Chloride–Aluminum Aqua Complex / V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, I.I. Bakholdin, A.P. Knyazev, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. 2019. Vol. 42, №4. PP. 437–442.
-

Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов Synthesis and properties of unsaturated block copolyether ketones

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Р.А. ХАРАЕВА, З.Л. БЕСЛАНЕЕВА, М.Б. БЕГИЕВА

A.M. KHARAEV, R.CH. BAZHEVA, R.A. KHARAEVA, Z.L. BESLANEEVA, M.B. BEGIEVA

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

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

am_charaev@mail.ru

Методом акцепторно-каталитической поликонденсации на основе различных олигомеров со степенями конденсации $n = 1-20$ с количественным выходом и высокими показателями приведенной вязкости получены блок-сополиэфиркетоны, содержащие $>C=CCl_2$ – группы, характеризующиеся высокими показателями термических и механических свойств. Подтверждена структура образовавшихся полиэфиров. Изучена кинетика структурирования полиэфиров по месту двойной связи в зависимости от температуры и времени экспозиции.

С использованием метода акцепторно-каталитической поликонденсации на основе различных олигомеров со степенями конденсации $n = 1-20$ были получены блок-сополиэфиркетоны, содержащие группы $>C=CCl_2$, характеризующиеся высокими термическими и механическими свойствами, с количественным выходом и высокими значениями пониженной вязкости. Структура полученных полиэфиров была подтверждена. Была изучена кинетика структурирования полиэфиров в месте двойной связи в зависимости от температуры и времени выдержки.

Ключевые слова: олигомер, олигокетон, степень конденсации, акцепторно-каталитическая поликонденсация, блок-сополиэфиркетон, полиэфир

Block-copolyether ketones containing $>C=CCl_2$ groups, characterized by high thermal and mechanical properties, with quantitative yield and high values of reduced viscosity, were obtained based on various oligomers with condensation degrees of $n = 1-20$ using the method of acceptor-catalytic polycondensation. The structure of the resulting polyesters was confirmed. The kinetics of polyester structuring at the site of the double bond depending on temperature and dwelling time was studied.

Keywords: oligomer, oligoketone, degree of condensation, acceptor-catalytic polycondensation, block copolyetherketone, polyester

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-27-30

Введение

Бурное развитие промышленности предъявляет большие требования к материалам по механическим, теплофизическим, термическим и прочим свойствам, в том числе и по перерабатываемости. Повышенными показателями указанных характеристик обладают некоторые высокомолекулярные соединения и композиции на их основе. Среди них особое место занимают полиэфиркетоны, характеризующиеся комплексом высоких эксплуатационных характеристик [1–10]. Материалы на их основе выдерживают температуру до 300°C, стойки к горячей воде и пару, устойчивы к агрессивным средам и к ультрафиолетовому излучению. Эти материалы проявляют пониженное дымовыделение и характеризуются повышенной термо- и теплостойкостью, что обуславливает широкое применение полиэфиркетонов в автомобильной, авиационной и космической технике. Физиологическая инертность, биосовместимость и стерилизуемость изделий из полиэфиркетонов делают их незаменимыми материалами для медицины. В качестве высокопрочных конструкционных материалов полиэфиркетоны используются в армированном виде [11–19].

ПЭЭК – один из самых перспективных и востребованных полимеров нашего времени. Благодаря высокой биосовместимости и схожим с натуральной костной тканью параметрам полиэфиркетон с успехом применяется для создания имплантатов при лечении травм позвоночника, в черепно-лицевой пластике и стоматологии.

К сожалению, в нашей стране полиэфиркетоны в промышленном масштабе не производятся. По статистическим данным, за 2021 год объем импорта полиэфиркетона как материала и изделий из него составил 20,5 тонн. Потребность российской промышлен-

ности в ПЭЭК оцениваются в 27 тонн в год на период 2019–2024 гг., и пока основные поставки идут из стран Европы и США [20].

Экспериментальная часть

Пленки полимеров были получены методом полива 5%-ного раствора блок-сополиэфиркетона в хлороформе на гладкую целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Полученные пленки высушивались в вакууме при постепенном, в течение 3 часов, повышении температуры от комнатной до 50°C. Затем пленки полимеров выдерживали в вакууме при 80°C до постоянной массы.

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

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре SPECTRUM TWO фирмы PerkinElmer с использованием порошкообразных образцов в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹. Режим работы прибора: разрешение – 4 см⁻¹, число сканов – 10, отношение сигнал:шум > 1300. Образцы перед измерением прессовались в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 200°C бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Термогравиметрический анализ осуществлялся в диапазоне от 30 до 750°C с использованием прибора TGA 4000 фирмы PerkinElmer со скоростью нагрева 5°C/мин, навеска образца 25 мг, среда – воздух. В ходе исследований одновременно снимали термогравиметрическую, дифференциально-термогравиметрическую и дифференциально-термическую кривые.

Исследование кристалличности полимеров проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном $K\alpha$ – излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемка велась в интервале углов θ – 7–45° с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса.

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) определяли по ГОСТ 12.1.044-89 на образцах формой в виде бруска длиной 80–120 мм, шириной (10±0,5) мм и толщиной 3–4 мм. Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°C и температуре формы 180°C.

Значение КИ вычисляются по формуле:

$$КИ = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]},$$

где $[O_2]$ и $[N_2]$ – объемные концентрации кислорода и азота в предельной смеси. Для каждого материала значения КИ берут средним из пяти испытаний. Точность определения КИ – 0,5%.

Прочность при разрыве, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизованных образцах в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Методики синтеза и основные характеристики олигокетонов и олигоэфиров описаны в патентах [21, 22].

Результаты и их обсуждение

Целью настоящей работы является разработка термостойких, высокопрочных и термоотверждаемых полиэфиркетонов блочного строения (БПЭК). Сочетание остатков различных мономеров в структуре макроцепи позволяет придать полимеру те или иные свойства. В настоящее время это достигается и с использованием многочисленных олигомеров различного состава и строения.

Для решения поставленной задачи получены ненасыщенные блок-сополиэфиркетоны на основе некоторых олигоэфиров с дихлорэтиленовой группой. Степень конденсации олигоэфиров от 1 до 20. В качестве диоксисоединений использованы олигокетоны на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ОКД) и 4,4'-диоксифталофенона (фенолфталеина) (ОКФ) и олигоэфир на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ОЭД) и 4,4'-диоксифталофенона (ОЭФ) с одинаковыми степенями конденсации. Полимеры получены низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией с использованием в качестве кислотных компонентов эквимольной смеси дихлорангидридов изо- и тере-

фталевой кислот при комнатной температуре в среде 1,2-дихлорэтана в течение 1 часа. Ниже приведена схема реакции получения полиэфиркетонов (схема 1).

Полимеры получены с количественным выходом, высокими значениями приведенной вязкости (табл. 1) и хорошей растворимостью в различных органических растворителях, в том числе в хлорированных углеводородах. Из 1,2-дихлорэтана методом полива из раствора получены прозрачные, эластичные и высокопрочные пленочные материалы, на которых проведены исследования основных характеристик.

Таблица 1. Выход и приведенная вязкость БПЭК.

Полиэфиры	№ п/п	Исходные олигоэфир		Выход, %	Приведенная вязкость, дл/г
БПЭК	1	ОЭД-1	ОКД-1	96,7	1,20
	2	ОЭД-5	ОКД-5	97,7	1,15
	3	ОЭД-10	ОКД-10	97,4	1,10
	4	ОЭД-20	ОКД-20	96,2	0,94
	5	ОЭФ-1	ОКФ-1	96,6	1,10
	6	ОЭФ-10	ОКФ-10	97,6	1,02
	7	ОЭФ-20	ОКФ-20	96,8	0,86

где: 1, 5, 10 и 20 – степени поликонденсации олигомеров.

Результаты элементного анализа, ИК-спектроскопии (рис. 1) и турбидиметрического титрования (рис. 2) свидетельствуют о получении полимеров ожидаемой структуры. Это подтверждается наличием на ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих дихлорэтиленовой, кето-группе, изопропилиденовой и другим группам, а также отсутствие полос для НО-группы.

На кривых турбидиметрического титрования имеются только по одному максимуму, пороги коагуляции лежат в области больших объемов осадителя, крайние точки кривых максимально близки, и они смещаются вправо с повышением степени конденсации исходных олигомеров. Это свидетельствует об образовании сополимеров с хорошей растворимостью, улучшающейся с повышением молекулярной массы исходных олигомеров, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением.

Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки и порошки синтезированных полимеров обладают аморфной структурой (без дополнительной обработки). Рентгенограммы некоторых образцов представлены на рис. 3.

В табл. 2 даны основные характеристики полученных блок-сополиэфиркетонов, из чего следует, что все характеристики в той или иной степени зависят от состава исходных олигомеров.

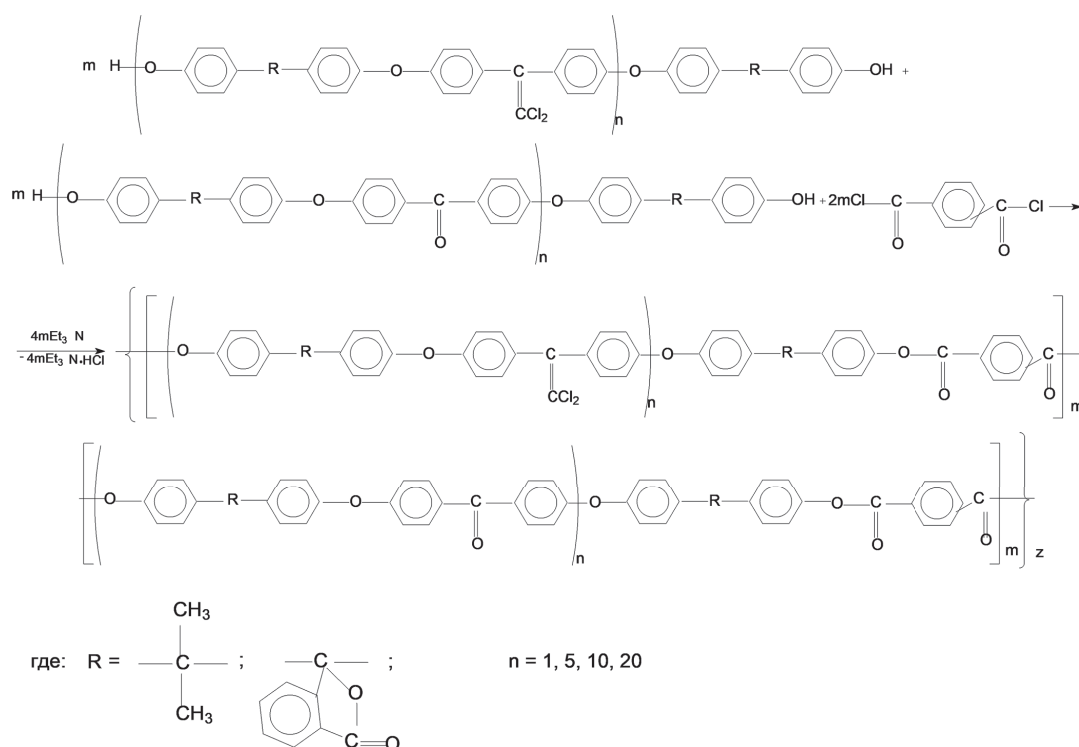


Схема 1.

Таблица 2. Свойства блок-сополиэфиркетонов.

БПЭК	$T_{ст.}, ^\circ\text{C}$	$T_{тек.}, ^\circ\text{C}$	ТГА, $^\circ\text{C}$			δ_p , МПа	ε_p , %	КИ, %
			2%	10%	50%			
1	205	243	364	439	570	74,5	14,3	31,0
2	195	235	320	445	575	77,0	12,0	31,5
3	180	220	380	470	577	79,7	11,0	33,5
4	176	213	386	520	585	83,8	8,2	34,5
5	239	279	400	435	560	88,6	10,7	30,5
6	220	258	406	449	580	89,8	9,8	31,0
7	213	243	410	470	598	90,5	7,6	34,0

Номера образцов полиэфиров соответствуют образцам таблицы 1.

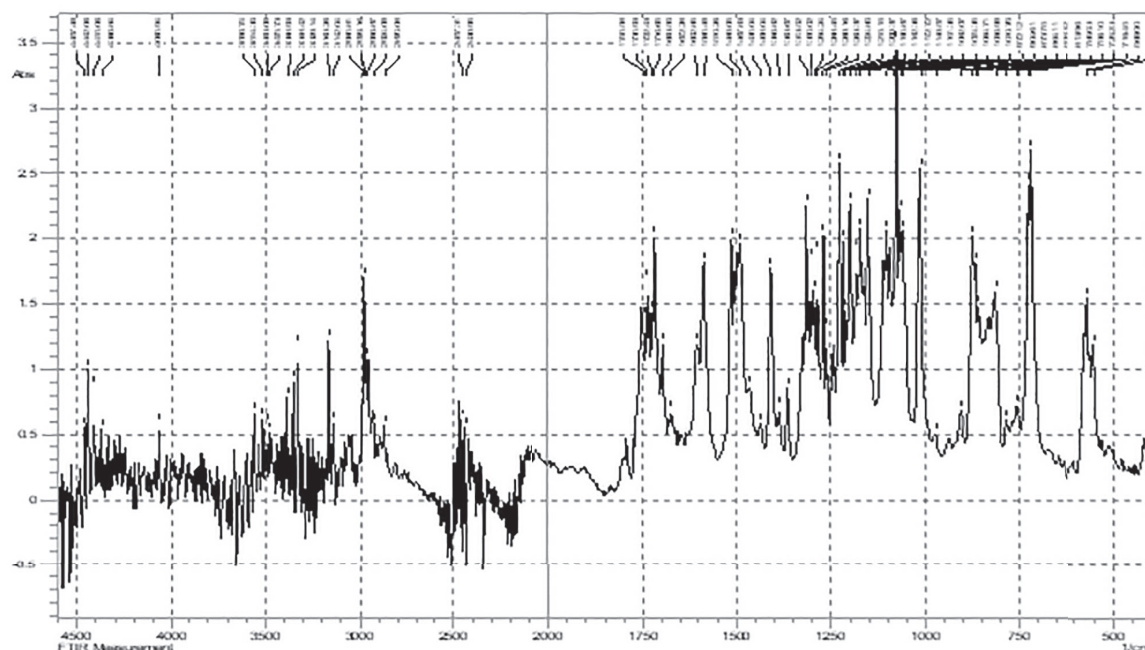


Рис. 1. ИК-спектр БПЭК на основе ОЭД-10 и ОКД-10.

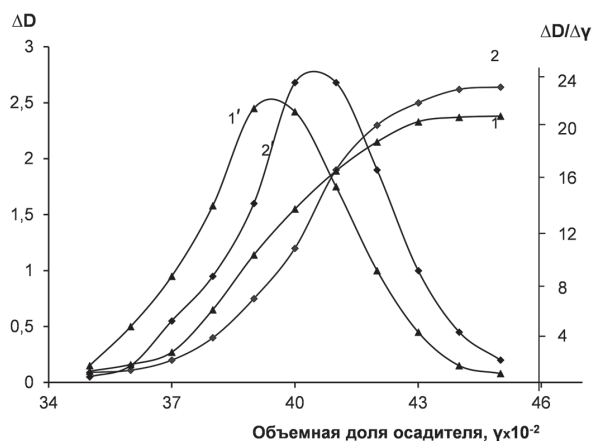


Рис. 2. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые турбидиметрического титрования БПЭК на основе: ОЭД-1 + ОКД-1 (1, 1') и ОЭД-20 + ОКД-20 (2, 2').

Так, БПЭК на основе фенолфталеиновых олигомеров по своим показателям существенно превосходят другие БПЭК на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, что, вероятно, связано с наличием в структурах полиэфиров жестких, объемных кардовых (фенолфталеиновых) группировок. Именно это и определяет такие высокие показатели термомеханических и особенно механических характеристик.

Исследование термомеханических свойств показало, что в рядах полиэфиров с увеличением степени конденсации исходных олигомеров данные показатели закономерно понижаются. Это связано с насыщением структуры полимеров гибкими простыми эфирными связями.

Прочность при разрыве для синтезированных БПЭК находится в интервале 74,5–89,9 МПа, что для подобных полиэфиров считается достаточно высокой. Повышение данного показателя в рядах БПЭК можно объяснить, вероятнее всего, образованием более плотных структур. В пользу данного предположения гово-

рят и показатели относительного удлинения, которые снижаются с увеличением молекулярной массы исходных олигомеров.

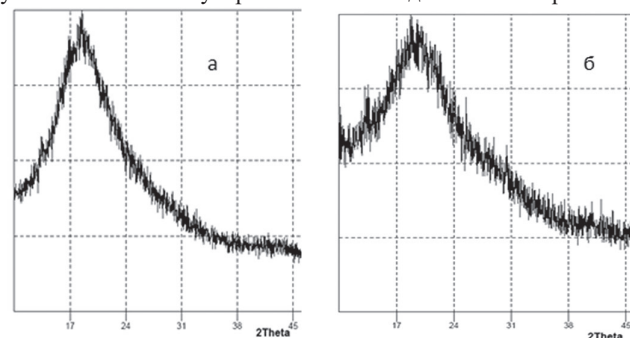


Рис. 3. Дифрактограммы БПЭК на основе ОЭД-20 с ОКД-20 (а) и БПЭК на основе ОЭФ-20 с ОКФ-20 (б).

Полученные блок-сополиэфиркетоны являются негорючими, самозатухающими, не являются вторичными источниками воспламенения. Некоторое повышение данного показателя в рядах (табл. 2), вероятнее всего, связано с содержанием атомов хлора.

Такая закономерность изменения термостойкости полиэфиров (табл. 2) связана с одновременным насыщением макроцепи простыми эфирными связями и уменьшением содержания в полимере остатков термически неустойчивых сложноэфирных групп. По этим причинам наиболее термически устойчивыми являются БПЭК на основе олигомеров с $n = 20$. Следует также отметить, что при высоких температурах содержащиеся ненасыщенные связи в группе $>\text{C}=\text{CCl}_2$ подвергаются структурированию, что существенно влияет на термостойкость полиэфиров. Содержание таких групп максимально в полиэфирах на основе олигомеров с $n = 20$, что и видно из табл. 2. Дополнительным подтверждением образования полимеров сетчатой структуры являлось ухудшение растворимости образцов после их термоотверждения.

Чтобы исследовать процесс структурирования по дихлорэтиленовой группе, изучена кинетика структурирования при постоянной

температуре и различной временной экспозиции, а также при изменении температуры и постоянстве времени. Исследования проводились на ИК-Фурье-спектрометре в области 1100–800 см⁻¹. Показателем наличия процесса структурирования являлось изменение интенсивности полос поглощения, соответствующих ненасыщенной связи дихлорэтиленовой группы (980 см⁻¹). Для сравнения выбрали полосу поглощения двойной связи бензольного кольца (900 см⁻¹). На рис. 4 и 5 представлены результаты для блок-сополимера на основе ОЭД-20 с ОКД-20.

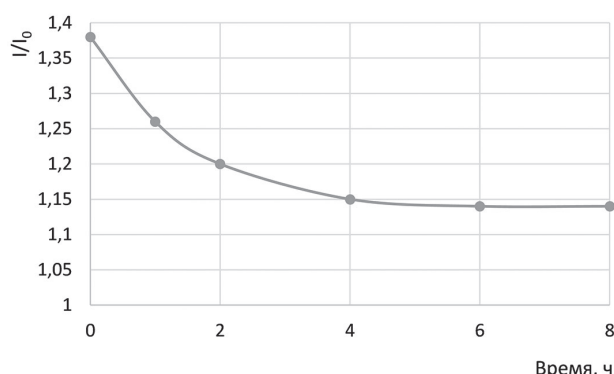


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>C=CCl_2$ от времени при 200°C.

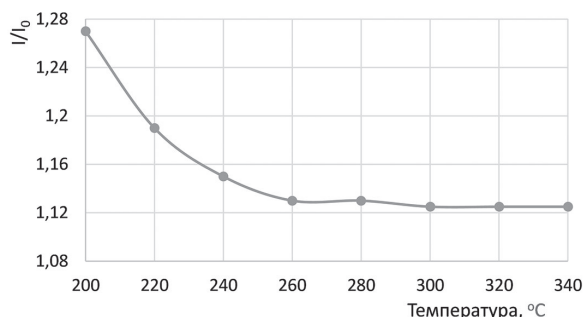


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>C=CCl_2$ от температуры структурирования (время 30 мин.).

Из полученных результатов следует, что полиэфир подвержен структурированию при достаточно высокой температуре, начиная с 200°C. Оптимальным условием для полной реализации двойных связей при 200°C является четырехчасовая экспозиция. Как видно из рис. 4, дальнейшее выдерживание образцов при таком температурном режиме не дает положительного эффекта, кривая выходит на плато. Такое же заключение можно сделать и при постоянном времени экспозиции 30 минут. При этом максимум сшивки достигается уже при 260°C. Дальнейший подъем температуры выводит кривую на плато, что свидетельствует об исчерпании ресурса дихлорэтиленовой группы для дальнейшего процесса сшивки. Поскольку пространственно-структурированные полимеры характеризуются рядом более высоких эксплуатационных характеристик, то можно заключить, что для данных блок-сополиэфиркетонов оптимальными условиями для максимального структурирования являются экспозиции в 4 ч. при 200°C и полчасовая экспозиция при 260°C.

Заключение

Таким образом, получены два ряда блок-сополиэфиркетонов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных характеристик, способных к термоотверждению за счет дихлорэтиленовых групп, способствующему повышению ряда термических и механических свойств. Полученные блок-сополиэфиры могут найти применение в различных областях техники в качестве термостойких и высокопрочных конструкционных и пленочных полимерных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Литература

- Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №11 (192). С. 11–13.
- Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. Т. 11. №6. Р. 315–321.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор). // Пластические массы. 2013. №8. С. 13–19.
- Sulygova Z. Kh., Martazanov A.M., Inarkieva Z.I. and etc. Aromatic Polyetherketones – Syntesis and Propertties // Key Engineering Materials. V. 816. P. 102–107.
- Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. V. 63. №10. P. 2213–2223.
- Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Polyether-Ketones Based on 1,1-Dichloro-2,2-Di(3-5-Dibromo-4-Hidroxyphenyl)Ethylene // Key Engineering Materials. V. 816. P. 302–306.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркьева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 24–27.
- Shukla D. Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. V. 52. P. 189–228.
- Parina Patel. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) // From a Review of Decomposition Studies, Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95(5). P. 709–718 DOI:10.1016/j.polymdegradstab. 2010.01.024.
- Shaposhnikova V.V., Tkachenko A.S., Zvukova N.D. and etc. New possibilities for the effective influence on the charge transport in poly(arylene ether ketones) without using phthalidecontaining fragments in the polymer chains // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2016. V. 65. №2. P. 502–506.
- Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Published in Russian in Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. 2014. №10. P. 2213–2223.
- Патент на изобретение №2787165. Оpubл. 29.12.2022. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Конгапшев А.А. Галогенсодержащие ароматические сополиэфиркетоны. Заявка №2021136730 от 13.12.2021.
- Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Свойства полиэфирэфиркетонов блочного строения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. №9. С. 36–41.
- Smith K.J., Towle I.D., Moloney M.G. Spherical, particulate poly(etherketoneketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 13809–13819.
- Киринов Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. №4 (76). С. 21–29.
- Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 41–47.
- Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолнока. Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
- Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
- Евтушенко О.Н. Полиэфирэфиркетон российского производства будет применяться в медицинской отрасли [Электронный ресурс] // Новости GxP (GxP News). URL: <https://gxnews.net/2019/06/poliefirfirketon-rossijskogo-proizvodstva-budet-pri-meniyatsya-v-meditsinskoj-otrasli> (дата обращения: 13.05.2023).
- Патент на изобретение №2382054. Оpubл. 20.02.2010. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бегиева М.Б., Хасбулатова З.С. Ненасыщенные ароматические олигоэфиркетоны. Заявка №2008107023/04 от 22.22.2008.
- Патент на изобретение №2373180. Оpubл. 20.11.2009. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истефанов М.И. Ароматические олигоэфиркетоны. Заявка № 2008113500/04 от 07.04.2008.

Исследование возможности регулирования свойств жестких пенополиуретанов олигомерными фурансодержащими аммониевыми основаниями

Study of the possibility of regulating the properties of rigid polyurethane foams with oligomeric furan-containing ammonium bases

Р.И. АДИЛОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ, Ф.А. МАГРУПОВ

R.I. ADILOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV, F.A. MAGRUPOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Tashkent chemical-technological institute, Tashkent, Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Синтезированы гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры, содержащие фурановый гетероцикл. Использование их в качестве модификаторов свойств жестких пенополиуретанов позволяет улучшить технологические параметры формования и физико-механические свойства уретановых пенопластов. Выявлено, что использованные четвертичные аммониевые соединения выполняют функции «мягких» катализаторов, сшивающих агентов и антипиренов.

Ключевые слова: фурфурилиденаминоэтанол, фурилакролиденаминоэтанол, гидроксилсодержащие аммониевые основания, модификаторы, жесткие пенополиуретаны, горючесть

Hydroxyl-containing ammonium oligomers containing a furan heterocycle were synthesized. Their use as modifiers of properties of rigid polyurethane foams makes it possible to improve technological parameters of molding and physical and mechanical properties of urethane foams. The quaternary ammonium compounds used were found to act as "soft" catalysts, cross-linking agents and flame retardants.

Keywords: furfuralidenamineethanol, furilacroliden-aminoethanol, hydroxyl-bearing ammonium bases, modifiers, rigid polyurethane foam, combustibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-31-33

При взаимодействии аминов с галоидсодержащими соединениями образуются высокомолекулярные продукты, относящиеся к классу полифункциональных высокомолекулярных соединений. Это придает им комплекс техниче-ски ценных свойств и позволяет регулировать их структуру, благодаря возможности осуществления полимераналогичных превращений. Этим, по-видимому, и объясняется столь разнообразное их применение. В последние годы четвертичные аммониевые соли (ЧАС) стали апробироваться и в качестве антипиренов для снижения горючести полимеров [1, 2].

Целью работы явилось изучение закономерностей модификации жестких пенополиуретанов такими олигомерами, как N-фурфурилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида и N-фурилакролиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида.

Экспериментальная часть

Олигомер N-фурфурилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида (ОФГЭЭПАХ) и N-фурилакролиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида (ОФАГЭЭПАХ) синтезировали по методике, описанной в [3]. Физико-химические свойства синтезированных гидроксилсодержащих олигомеров приведены в табл. 1.

Для получения жестких ППУ (ЖППУ) использовали оксипропилированный ксилит (Лапрол-805У, ПО «Нижнекамскнефтехим», Россия, ТУ 2226-009-10488057-94) со средними значениями молекулярной массы 800 а.е.м., функциональностью 5, содержанием гидроксильных групп 10,3–10,8% и воды не более 0,3%; оксипропилированный этилендиамин (Лапромол-294, ПО «Нижнекамскнефтехим», ТУ 2226-010-10488057-94) со средними значениями

молекулярной массы 290–300 а.е.м., функциональностью 4, содержанием гидроксильных групп 23,2–23,6%, а также кремнийорганическое поверхностно-активное вещество (ПАВ) марки КЭП-2а (ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ТУ 6-02-813-73 с изм.), являющееся пено-регулятором. В качестве изоцианатного компонента использовали полиизоцианат (Lupranate M20S, Германия). Свойства разработанных ЖППУ сравнивали с аналогичными характеристиками пенопласта марки ППУ-307 [4], который достаточно широко используется в Республике Узбекистан.

ЖППУ получали следующим образом. В полиэтиленовый стакан объемом 150–200 см³ взвешивали поочередно все компоненты, за исключением полиизоцианата, по одной из заранее составленных рецептур (табл. 2 и 3). Содержимое стакана перемешивали дисковой мешалкой со скоростью 3000 об/мин в течение 2–3 мин, после чего добавляли заранее взвешенное количество полиизоцианата и перемешивали той же мешалкой в течение 5–10 сек. Поставив стакан на ровную поверхность, измеряли технологические параметры вспенивания согласно ТУ 6-55-32–89. Физико-механические характеристики ЖППУ определяли по стандартным методикам на образцах, полученных согласно соответствующим НТД: прочность при сжатии ($d_{сж}$, МПа) по ГОСТ 23206–2018, прочность при изгибе ($d_{изг}$, МПа) по ГОСТ 18564–2017, ударная прочность (α , кДж/м²) по ГОСТ 4647–2015, потеря массы при горении (Δm , %) по ГОСТ 12.1.044–89, водопоглощение (W_s) по ГОСТ 20869–2017 (методика А).

Синтезированные олигомеры ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ содержат в каждом элементарном звене фурановый гетероцикл, кватернизованный атом азота, хлор-ион и гидроксильные группы.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных четвертичных аммониевых соединений.

Соединение	Сренечисловая молекулярная масса	Вязкость, мПа·с	Концентрация, %			Рассчитанная эквивалентная масса	Рассчитанная функциональность
			гидроксильных групп	эпоксидных групп	хлор-ионов		
ОФГЭЭПАХ	500–1000	1,5–2,0	6,0–7,5	10,5–14,0	13,0–14,0	250	3
ОФАГЭЭПАХ	500–1000	2,2–3,0	6,5–6,8	7,5–8,0	16,5–17,0	245	3

ОФАГЭЭПАХ, кроме этого, содержит в каждом элементарном звене аллильные связи [3]. Такая полифункциональность позволяет использовать указанные олигомеры в качестве модификаторов свойств полимеров, в частности, жестких пенополиуретанов (ЖППУ). При этом высокая подвижность хлор-ионов обуславливает их высокую эффективность в качестве огнегасящих добавок [4–5]. Синтезированные гидроксилсодержащие фурановые аммониевые олигомеры в зависимости от условий синтеза имеют различные физико-химические показатели. Это диктует необходимость изучения влияния их свойств на изменение параметров формования и эксплуатационные характеристики ЖППУ, полученных с их применением. С этой целью синтезированные ЧАС вводили в состав ЖППУ марки ППУ-307 в количестве 25 масс.ч. на 100 масс.ч. полиольного компонента. Являясь простым по составу и доступным, ППУ-307 [5–6] позволяет легче выявить эффекты введения в его состав синтезированных ЧАС. Продолжительность синтеза ОФГЭЭПАХ оказывает влияние на параметры формования и физико-механические показатели ППУ (табл. 2).

Таблица 2. Влияние продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ на параметры формования и физико-механические свойства ЖППУ.

Показатели	Продолжительность синтеза, час		
	6	8	15
Время старта, с	29/33	27/31	25/27
Время гелеобразования, с	68/76	60/67	58/60
Время подъема, с	101/110	90/95	87/89
Кажущаяся плотность, кг/м ³	100/100	100/100	100/100
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,60/0,64	0,71/0,77	0,80/0,92
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,41/0,38	0,45/0,40	0,46/0,42
Водопоглощение, см ³ /м ²	260/250	260/260	240/220
Горючесть			
потеря массы, %	54,0/64,0	52,0/58,0	50,0/53,0

Примечание: содержание олигомеров в составе ЖППУ – 25 масс.ч. Числитель – для ОФГЭЭПАХ, знаменатель – для ОФАГЭЭПАХ.

С увеличением продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ от 6 до 15 часов уменьшаются значения времени старта от 29 до 25 с, времени гелеобразования – от 68 до 58 с, времени подъема – от 101 до 87 с. Аналогичное изменение параметров формования ЖППУ наблюдается и в случае ОФАГЭЭПАХ: время старта снижается от 33 до 27 с, время гелеобразования – от 76 до 60 с, время подъема – от 110 до 89 с. Это свидетельствует о том, что с ростом молекулярной массы олигомеров реакции пено- и уретанообразования ускоряются, сокращается цикл формования ППУ, т.е. возрастает каталитическая активность ЧАС. Более длительные временные параметры формования в случае ОФАГЭЭПАХ по сравнению с аналогичными параметрами ОФГЭЭПАХ соответствуют его меньшей каталитической активности. Это, по-видимому, определяется наличием в структуре ОФАГЭЭПАХ аллильных групп и связанной с этим его пониженной основностью [6–7].

Возрастание молекулярной массы ЧАС также приводит к закономерному улучшению прочностных свойств ЖППУ. Так, при возрастании продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ от 6 до 15 часов происходит повышение прочности при сжатии от 0,60 до 0,80 МПа, ударной вязкости – от 0,41 до 0,46 кДж/м², снижение водопоглощения от 260 до 240 см³/м², потери массы при горении в огневой трубе – от 54,0 до 50,0%; а для ОФАГЭЭПАХ наблюдается повышение прочности при сжатии от 0,64 до 0,92 МПа, ударной вязкости – от 0,38 до 0,42 кДж/м², снижение водопоглощения от 250 до 220 см³/м², потери массы при горении – с 64,0 до 53,0%. Такое изменение физико-механических свойств обусловлено тем, что с увеличением продолжительности синтеза растет молекулярная масса ЧАС и связанное с ней число гидроксильных групп, хлор-ионов, фурановых гетероциклов, а также количество кватернизованного третичного азота [7]. Это приводит к повышению плотности сшивки полимера-основы пенопластов и, как следствие этого, улучшению прочностных показателей ЖППУ. Следует отметить, что наличие аллильных групп, по-видимому, ведет к повышению доли алифатики в составе ЧАС и в результате к росту потери массы при горении в огневой трубе.

С целью выявления оптимального содержания ЧАС в составе композиций для вспенивания было изучено влияние их концентрации на параметры формования и физико-механические свойства ЖППУ (рис. 1а и 1б, 2а и 2б). Данные рисунка 1 показывают, что с увеличением содержания ЧАС в композициях для вспенивания происходит уменьшение временных параметров вспенивания и симбатное сокращение цикла формования. Так, с возрастанием концентрации ЧАС до 100 масс.ч. происходит уменьшение временных параметров вспенивания следующим образом:

– для ОФГЭЭПАХ: времени старта – с 30 до 16 с, времени гелеобразования – от 72 до 44 с, времени подъема – от 126 до 60 с;
– для ОФАГЭЭПАХ: времени старта – от 30 до 19 с, времени гелеобразования – от 72 до 46 с, времени подъема – от 126 до 86 с.

Следует отметить, что ОФАГЭЭПАХ по каталитической активности уступает ОФГЭЭПАХ в силу своей меньшей основности.

Приведенные данные позволяют сделать выводы о возможности использования синтезированных ЧАС в качестве катализаторов при получении ЖППУ. Менее интенсивное снижение временных параметров вспенивания при увеличении в составе композиции количества ЧАС, по-видимому, свидетельствует о том, что синтезированные ЧАС относятся к «мягким» аминным катализаторам.

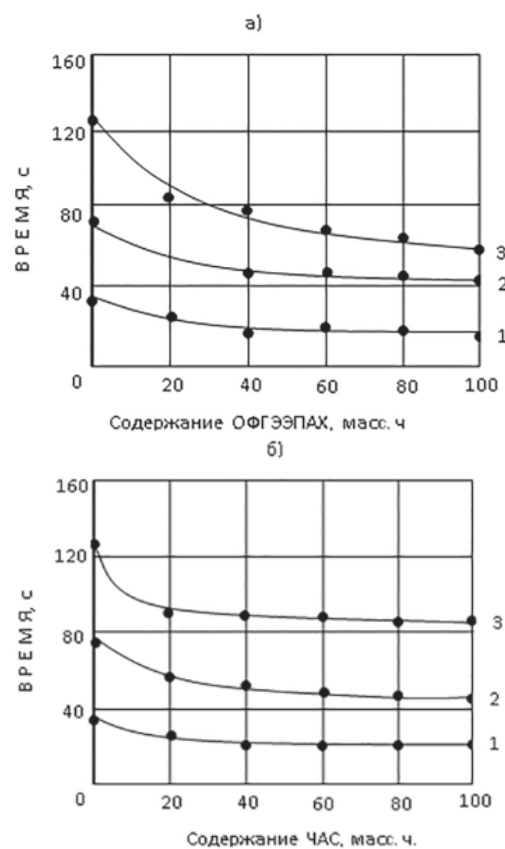


Рис. 1. Зависимость параметров формования пенополиуретанов от содержания в их составе ОФГЭЭПАХ (а) и ОФАГЭЭПАХ (б). 1 – время старта, 2 – время гелеобразования, 3 – время подъема. Продолжительность синтеза ЧАС 5 ч.

Введение модифицирующих добавок и увеличение их концентрации сказывается и на физико-механических свойствах ЖППУ (рис. 2а и 2б). Так, при введении в состав ЖППУ до 100 масс.ч. ОФГЭЭПАХ возрастают значения напряжения сжатия при 10%-ной деформации от 0,72 до 1,10 МПа, ударной вязкости – от 0,24 до 0,47 кДж/м², водопоглощения – от 230 до 270 см³/м²; снижается потеря массы при горении от 100 до 24%. Аналогичное изменение физико-механических свойств наблюдается и при введении в состав ЖППУ ОФАГЭЭПАХ: возрастают напряжение сжатия при 10%-ной деформации от 0,72 до 0,90 МПа, ударная вязкость – от 0,24 до 0,46 кДж/м², водопоглощение – от 230 до 260 кг/м²; снижается потеря массы при горении со 100 до 35%. Приведенные данные показывают, что при приблизительно одинаковых физико-химических характеристиках синтезированных олигомеров (табл. 1) модифицированные ЖППУ ОФАГЭЭПАХ имеют более низкие показатели прочностных свойств и показатели пожарной опасности. Это связано, как было сказано выше, с присут-

ствием в составе ОФАГЭЭПАХ –CH=CH– связей, приводящих к росту доли алифатических звеньев в получаемом ЖППУ. Данное предположение подтверждается и тем, что при горении в огневой трубе эти ЖППУ характеризуются более высоким значением потери массы.

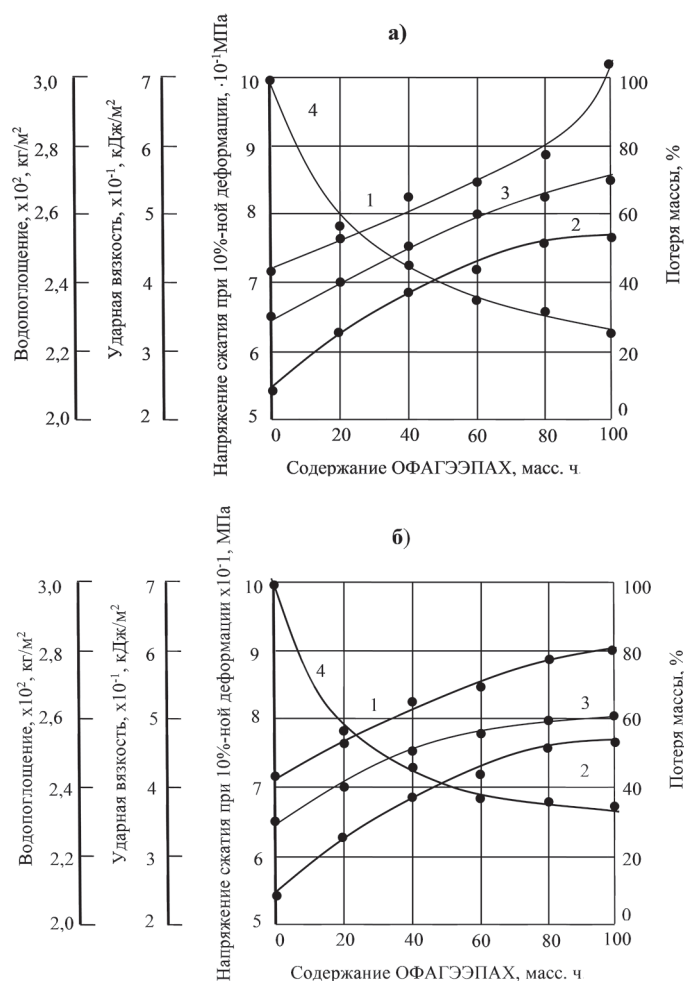


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств ЖППУ от содержания в их составе ОФАГЭЭПАХ (а) и ОФАГЭЭПАХ (б). 1 – напряжение сжатия при 10%-ной деформации; 2 – ударная вязкость; 3 – водопоглощение; 4 – потеря массы при горении. Время синтеза ЧАС 15 ч.

Физико-механические свойства ЖППУ, содержащих 60 масс.ч. ЧАС, приведены в таблице 3. Там же для сравнения приведены свойства пенопластов, полученных с применением оксипропилированного этилендиамин.

Данные таблицы показывают, что введение в состав ППУ-307 ОФАГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ позволяет улучшить такие показатели ЖППУ, как прочность при сжатии, изгибе, ударе и горючесть. При этом, в силу введения в состав композиции гидрофильных групп (четвертичные аммониевые группы) возрастает водопоглощение пенопластов. Введение в состав ППУ ОФАГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ позволило сократить цикл формования ППУ и улучшить показатели прочности. Примечательным является то, что при этом происходит резкое улучшение показателей горючести, что дает возможность изменить класс горючести ППУ из горючего в трудногорючий.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность широкого варьирования физико-механических свойств разработанных ЖППУ в зависимости от молекулярной массы и концентрации в композиции олигомерных четвертичных аммониевых оснований. Результаты проведенных исследований по модификации композиции жестких ППУ синтезированными олигомерными ЧАС показывают высокую эффективность их использования. При этом улучшается практически весь комплекс свойств пенопластов, а варьированием содержания ЧАС можно добиться максимального улучшения характеристик ЖППУ, необходимых в каждом конкретном случае.

Таблица 3. Технологические параметры формования и физико-механические свойства жестких пенополиуретанов, модифицированных ЧАС.

Показатели	ЖППУ, содержащий, масс. ч.		
	ОФАГЭЭПАХ	ОФАГЭЭПАХ	ППУ-307
Лапрол-805 У	80	80	60
Лапромол-294	20	20	40
ЧАС	60	60	–
Lupranote M20S (Изоцианатный индекс)	1,1	1,1	1,1
Время старта, с	20	21	20
Время гелеобразования, с	50	54	85
Время подъема, с	70	105	108
Кажущаяся плотность, кг/м³	90±10	90±10	90±10
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,82	0,80	0,70
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	0,83	1,01	0,70
Ударная вязкость, кДж/м²	0,44	0,40	0,32
Водопоглощение, см³/м²	270	260	170
Горючесть (огневая труба) потеря массы, %	30	40	100

За счет введения в композицию олигомера ЧАС разработаны трудногорючие жесткие ППУ с улучшенными характеристиками, превосходящие базовые ППУ по технологическим, физико-механическим показателям и стойкости к горению.

Литература

- Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: Изд-во РХТУ, 2011. 282 с.
- Евсеев Л.Д. О пожарной опасности пенополиуретанов // Полиуретановые технологии, 2007. №4. С.11.
- Адилев Р.И. Закономерности образования мономерных и олигомерных продуктов взаимодействия моноэтаноламина и альдегидов // Кимё ва кимё технологияси (Химия и химическая технология), 2016, спец. выпуск. С. 43–50.
- Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. С-Пб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
- Юркин Ю.Л., Абдулвалиева Ф.А., Кузьмина О.Н., Шоштаева М.В., Петрова Л.М. Новые марки жестких заливочных пенополиуретанов на основе полиизоцианата / В сб.: Химия и технология вспененных пластмасс. Владимир (без издательства). 1970. С. 180–185.
- Магруппов Ф.А., Балаян С.Р., Алимухамедов М.Г. Синтез и исследование четвертичных аммониевых солей на основе фурановых соединений // ДАН РУз, 1992. №4–5. С. 10–12.
- Магруппов Ф.А., Абдурашидов Т.Р., Алимухамедов М.Г., Аскаров М.И. Жесткие пенополиуретаны с уменьшенной горючестью / Химия и физика горения и взрыва. Матер. VIII Всесоюзного Симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка: ИХФ. 1986. С. 8–13.

Модификация полибутилентерефталата добавками простых и сложных полифениленэфироксиматов

Modification of polybutylene terephthalate by additives of simple and complex polyphenylene ether oxymates

Ю.И. МУСАЕВ¹, Э.Б. МУСАЕВА¹, Г.М. ДАНИЛОВА-ВОЛКОВСКАЯ²

YU.I. MUSAEV¹, E.B. MUSAIEVA¹, G.M. DANILOVA-VOLKOVSKAYA²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Филиал Северо-Кавказского федерального университета г. Пятигорск

¹ Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

² North-Caucasus Federal University (Branch), Pyatigorsk, Russia

musaev41@mail.ru

Использование в качестве модификаторов в композициях с полибутилентерефталатом 0,5–1% синтезированных полифениленэфирформальоксимата или полифениленэфирарилатоксимата увеличивает термостойкость композитов, меняет ПТР расплава до величин, удобных для переработки.

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, полифениленэфирформальоксимат, полифениленэфирарилатоксимат, полибутилентерефталат, композиты

The use 0.5–1% of synthesized polyphenylenesterformaloximate and polyphenylenetherarylateoximate as modifiers in compositions with polybutyleneterephthalate increases the heat resistance of composites, changes the PTR to values convenient for processing.

Keywords: diketoxime of 4,4'-diacetyldiphenyl ester, polyphenylenesterformaloximate, polyphenylenetherarylateoximate, polybutyleneterephthalate, composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-34-36

Введение

В последнее время синтез полимеров на основе новых мономеров значительно возрос. Однако в настоящее время очень мало примеров выпуска промышленных полимерных материалов на их основе. В то же время очень быстро растет количество новых полимерных материалов в виде смесей полимеров и композитов на основе уже известных полимеров и новых полимеров, обладающих комплексом новых полезных свойств [1].

Одним из наиболее перспективных и универсальных термопластичных полимеров, который находит широкое применение в качестве конструкционного материала, является полибутилентерефталат (ПБТФ) [2].

Химический состав ПБТФ $[-CO-C_6H_4-COO-(CH_2)_4-O-]_n$ известен уже более 60 лет, но в последнее время он привлекает внимание исследователей благодаря росту его производства. ПБТФ обладает высокой твердостью, стабильностью размеров, жесткостью, хорошими диэлектрическими свойствами, устойчивостью к химически активным веществам и повышенным температурам. Полибутилентерефталат характеризуется высокими значениями прочности, которые удачно сочетаются с высокой износостойкостью и высокой ударной вязкостью при низких температурах. ПБТФ является хорошим антифрикционным материалом, обладает более низкой, чем у ПЭТФ, технологической усадкой. Прозрачность аморфного ПБТФ достигает 90%. Присутствие в макроцепи ПБТФ сравнительно большой по длине алифатической части (по сравнению с ПЭТФ) придает водопоглощение менее 0,1%. В отличие от полиамидов, у ПБТФ, благодаря небольшому водопоглощению, сохраняется стабильность электроизоляционных и механических свойств в условиях повышенной влажности. Сочетание высокой скорости формирования структуры и свойств (физико-химических, механических и диэлектрических) расширило сферы практического применения ПБТФ и композитов на его основе в различных отраслях промышленности. Главными потребителями ПБТФ и композиционных материалов на его основе являются такие отрасли промышленности, как автомобиль- и машиностроение.

Несмотря на широкое применение, полибутилентерефталат в России не производится в достаточно высоких масштабах. Мировые производственные мощности ПБТФ составляют свыше 1,1 млн. тонн в год и сосредоточены в Европе, США и в азиатских странах – в первую очередь в Китае, Японии и Тайване. Все возрастающие масштабы мирового производства ПБТФ и различных изделий из него увеличивают требования к его качеству.

Известны различные полимерные композиции полибутилентерефталата с термостабилизаторами [2], использование которых позволяет обеспечить эффективную стабилизацию композитов при умеренных температурах, однако при этом ухудшаются исходные физико-химические свойства полимеров в процессе переработки их из расплава.

Ранее нами на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира были синтезированы полифениленэфирформальоксимат (ПФЭФО) и полифениленэфирарилатоксимат (ПФЭАО) и изучены их термические и физико-химические свойства [3]. Было установлено, что синтезированные ПФЭФО и ПФЭАО устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Нами были проведены исследования по модификации ПБТФ ароматическими ПФЭФО и ПФЭАО – новыми полимерами, содержащими $-C(CH_3)=N-O-$ группы, с целью улучшения эксплуатационных качеств полученных композитов на базе ПБТФ марки В-305.

Экспериментальная часть

Приготовление композитов. Композиции готовились экструдированием на экструдере – гомогенизаторе смеси гранулированного ПБТФ марки В-305 с добавлением соответствующего количества 1%-ного раствора ПФЭФО или ПФЭАО в хлороформе. Смесью предварительно высушивалась под вакуумом при температуре 100°C в течение двух часов. Смесью экструдировали при температуре 100°C при скорости вращения шнека 50–70 об/мин. Получали полибутилентерефталатные композиции, содержащие 0,05–1% ПФЭФО или ПФЭАО.

Исследования физико-механических и электрических свойств композитов полибутилентерефталата с ПФЭФО или ПФЭАО проводились на современных приборах в лабораториях научно-образовательного центра «Полимеры и композиты», центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ им. Х.М. Бербекова.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца – 25 мг, среда – воздух или аргон. Показатель текучести расплава (ПТР), являющийся параметром, определяющим выбор способа переработки термопласта, определялся по методу, стандартизованному ГОСТ 11645-73. Для оценки значения ПТР использовался специализированный капиллярный вискозиметр – экструзионный пластометр ИИРТ-М2. Величины ПТР композитов были измерены при 240°C (513 К) – 250°C (523 К) и нагрузке 5 кг. Диэлектрические свойства полученных композиций исследовались методом диэлектрических потерь. Исследования проводились с помощью моста переменного тока с цифровым отсчетом марки Р-5058 при 103 Гц в интервале температур 20–250°C. Погрешность в измерениях тангенса диэлектрических потерь составляла не более 5%.

Обсуждение результатов

Термопластичные полимерные материалы в основном перерабатывают в изделия в расплавленном состоянии. Поэтому к технологическим свойствам термопластов относятся их реологические и теплофизические характеристики. Известно, что данные термического анализа, значение показателя текучести расплава (ПТР) и диэлектрические исследования являются наиболее информативными при оценке термических и технологических свойств полимеров.

Температуры плавления ($T_{пл}$) и стеклования ($T_{ст}$) имеют строгий физический смысл температурных точек фазовых переходов первого и второго рода соответственно. При температурах несколько выше $T_{ст}$ вязкость термопластов очень высока, а деформации, развивающиеся в полимерах, практически полностью обратимы. Именно в этом интервале осуществляется ориентация волокон и пленок. Температуры плавления и стеклования на практике обычно определяются термомеханическим методом.

Промышленные термопласты имеют ограниченный температурный интервал переработки – от $T_{пл}$ до температуры деструкции ($T_{дестр}$). Величина $T_{дестр}$ определяет верхнюю границу температурного режима переработки. Этот интервал очень узок у термопластов, синтезированных методом поликонденсации, в том числе и ПБТФ. Величина $T_{дестр}$ условна и зависит от метода определения. В ряде случаев достаточно измерить $T_{дестр}$ как температуру, при которой наблюдается определенная потеря массы образца при дифференциально-термическом анализе. Более тонким методом является вискозиметрический. В этом случае о термо- и термоокислительной стабильности термопласта можно судить по изменению значения ПТР. Все это послужило причиной выбора указанных методов для характеристики полученных нами композиций.

На рис. 1 представлены данные термического анализа ПБТФ нестабилизированного (кр. 1), ПБТФ промышленного стабилизированного (кр. 2), композиций полибутилентерефталата с 1% ПФЭФО (кр. 3) и композиций ПБТФ с 1% ПФЭАО (кр. 4).

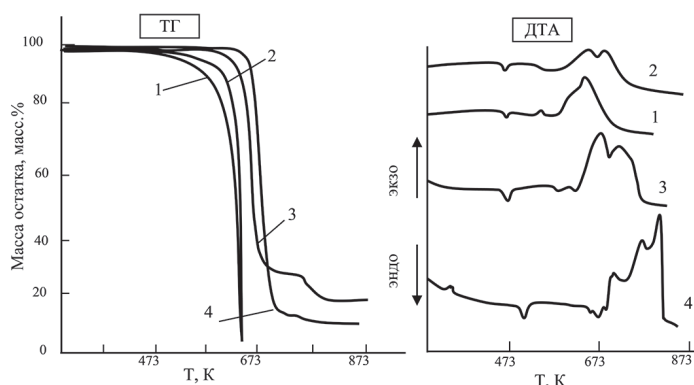


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТА образцов ПБТФ нестабилизированного (1), ПБТФ промышленного (2), композиций ПБТФ + 1% ПФЭФО (3), композиций ПБТФ + 1% ПФЭАО (4).

Исходя из полученных нами данных, перечислим некоторые, на наш взгляд, положительные факторы, которые имеют место при использовании в композитах ПФЭФО и ПФЭАО. При этом мы учитывали и то, что ПФЭАО является, как и ПБТФ, сложным полиэфиром, что должно способствовать их взаимной совместимости.

Полученные данные указывают, что в композитах, содержащих 1% (масс) ПФЭФО или ПФЭАО увеличивается массовая доля коксового остатка по сравнению с чистым ПБТФ. Так, в случае композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО кривая ТГ показала, что коксовый остаток на воздухе составил $\approx 10\%$, а в аргоне $\approx 15\%$ при $T = 1273$ К.

Кривые ДТА указывают на то, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТФ начинаются при $T = 533$ и 598 К соответственно. Для композиции ПБТФ + 1% ПФЭФО (кр. 3) температура начала окисления выше и равна ≈ 623 К, в то же время для композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО ≈ 698 К, что на 165° выше, чем у нестабилизированного ПБТФ, на 100° выше, чем у стабилизированного промышленного ПБТФ и на 75° выше, чем у композиции ПБТФ+1% ПФЭФО.

При использовании стабилизаторов на кривых ДТА в воздухе появляются несколько пиков, площадь и положение которых зависят от содержания стабилизаторов и их природы. На кривой ДТА (кр. 1) для нестабилизированного ПБТФ пик термоокислительной деструкции наблюдается при 730 К. На кривых ДТА промышленного стабилизированного ПБТФ (кр. 2) и композиции ПБТФ + 1% ПФЭФО (кр. 3) имеются два пика термоокислительной деструкции в интервале 735 – 739 К. На кривой ДТА композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО (кр. 4) появляются уже три пика активной термоокислительной деструкции, первый из которых наблюдается при ≈ 740 К, второй – при 773 К, третий – при 793 К. По-видимому, это связано с тем, что с возрастанием содержания ПФЭФО и ПФЭАО увеличивается термическое и термоокислительное структурирование композиций, что хорошо согласуется с кривыми ТГ для чистых ПФЭФО и ПФЭАО [3].

Расход материала при фиксированном стандартном давлении в процессе течения расплава через стандартный капилляр при определенной температуре называется показателем текучести расплава. Показатель текучести расплава является единственной стандартизованной реологической характеристикой расплава. Согласно ГОСТ, величину ПТР определяют на специализированном капиллярном вискозиметре – экструзионном пластометре ИИРТ.

Показатель текучести расплава, измеренный при 240°C (513 К) и нагрузке 5 кг, при использовании в качестве модифицирующей добавки ПФЭФО в зависимости от содержания последнего уменьшается в 2,1–4,4 раза (табл. 1), а показатель текучести расплава композиций ПБТФ, содержащих в качестве модифицирующих добавок ПФЭАО, измеренный при 250°C (523 К) и нагрузке 5 кг, уменьшается в 1,9–3,3 раза по сравнению с немодифицированным ПБТФ, в зависимости от содержания добавки.

Значения показателя текучести расплава композиций полибутилентерефталата с ПФЭФО или ПФЭАО, измеренные при пятнадцатиминутном термостарении, отличаются от исходных значений не более чем на 1,5–2,0%, что свидетельствует о хорошей термо-стабильности композиций.

Таблица 1. ПТР композиций ПБТФ марки В-305 + n% ПФЭФО и ПФЭАО.

%	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1
ПФЭФО	6,51	–	1,24	1,34	3,25	3,09
ПФЭАО	10,76	7,94	3,92	4,44	4,33	3,22

По всей видимости, уменьшение показателя текучести расплава связано с увеличением молекулярной массы полимеров за счет химического взаимодействия молекул ПБТФ с ПФЭФО и ПФЭАО. На это также указывает образование сложноэфирной связи при трансэтерификации ПБТФ с ПФЭФО при их мольном соотношении 2:1 (рис. 2).

Добавка полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов в композиции с полибутилентерефталатом позволяет улучшить диэлектрические свойства полимера. В пользу такого довода говорят результаты проведенных нами диэлектрических исследований композиций, содержащих ПБТФ и 0,5% ПФЭФО, 1% ПФЭФО, 1% ПФЭАО. Было установлено, что молекулярная подвижность композиций ПБТФ с полифениленэфирформальоксиматом (рис. 3) и

полифениленэфирарилатоксиматом (рис. 4) несколько выше, чем у промышленного ПБТФ в области более низких температур – ниже температуры стеклования. Приготовленные композиции имеют более высокие температуры начала сквозной проводимости, в случае промышленного ПБТФ – 398 К, ПБТФ + 0,5% ПФЭФО – 463 К, ПБТФ + 1% ПФЭФО – 433 К, ПБТФ + 1% ПФЭАО – 458 К.

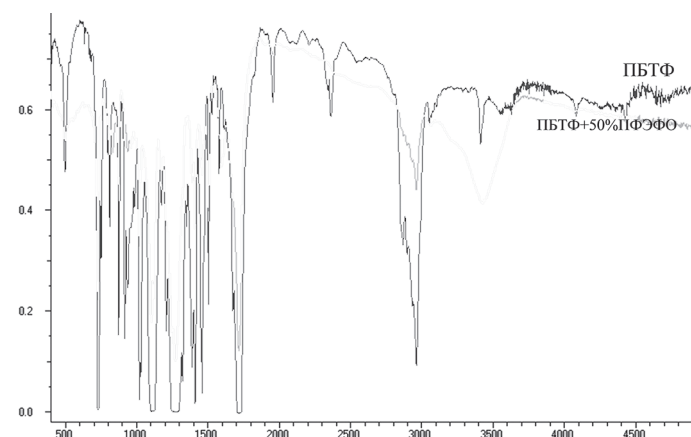


Рис. 2. ИК-спектры ПБТФ марки В-305 и композита ПБТФ с ПФЭФО.

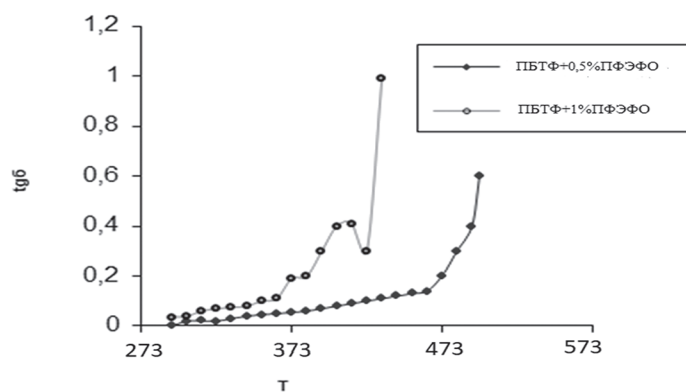


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры для композитов ПБТФ + ПФЭФО.

ПБТФ+1%ПФЭАО при 1000Гц

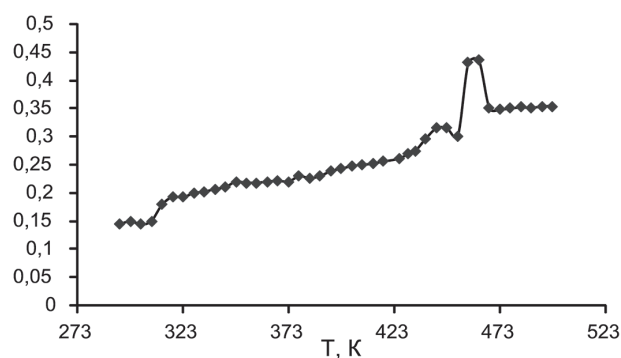


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры для композита ПБТФ + ПФЭАО.

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на полибутилентерефталат (увеличение коксового остатка, температуры начала сквозной проводимости и температуры начала деструкции), полифениленэфирформальоксимат и полифениленэфирарилатоксимат в количестве до 1 масс.% могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок к ПБТФ с целью улучшения его эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. учебное пособие – М. 2008 – 560 с.
2. Полибутилентерефталат: свойства и способы получения. http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4719
3. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Физико-химические свойства простых и сложных полиэфироксиматов. Пластические массы, 2022, №7–8, с. 16–19.

Влияние соляного тумана на истираемость термопластичных полиуретанов

The effect of salt mist on the abrasion of thermoplastic polyurethanes

А.А. КОЛЕШНИКОВ¹, Е.С. БОКОВА¹, А.В. ДЕДОВ²

A.A. KOLESNIKOV¹, E.S. BOKOVA¹, A.V. DEDOV²

¹ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия

² Московский политехнический университет, г. Москва, Россия

¹ Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

mioxologistalex@gmail.com

В работе предложена математическая модель для прогнозирования истирания полимерных материалов на основе различных марок ТПУ после воздействия соляного тумана, имитирующего условия эксплуатации заправочных топливных рукавов в морской воде и/или на побережье.

Ключевые слова: полиуретаны, истирание, математическая модель, соляной туман, масса, сила трения

The paper proposes a mathematical model for predicting the abrasion of polymer materials based on various brands of TPU after exposure to salt mist, simulating the operating conditions of refueling fuel hoses in seawater and/or on the coast.

Keywords: polyurethanes, abrasion, mathematical model, salt mist, mass, friction force

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-37-39

Введение

Одним из основных требований к полимерным материалам, используемым в производстве напорно-всасывающих рукавов для перекачки горючего (далее рукав) [1–3], является сопротивление истиранию, которое возникает в результате колебательных движений рукавов по грунту или другим поверхностям [4–7]. Степень истирания полимерной оболочки рукавов, помимо продолжительности эксплуатации, зависит от величины силы трения, твердости поверхности контакта, а также от воздействия факторов окружающей среды.

В связи с вышесказанным практический интерес представляет обоснование параметров для сравнительного анализа устойчивости полимерных материалов к истиранию в различных условиях эксплуатации и возможность их математической обработки для получения прогнозных моделей.

Для производства рукавов традиционно используют резину и резинотканевые материалы на основе нитрильных каучуков с текстильным каркасом [8–10], которые в настоящее время все чаще заменяют материалами на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) [11–13], армированных тканями из полиэфирных нитей (рис. 1).

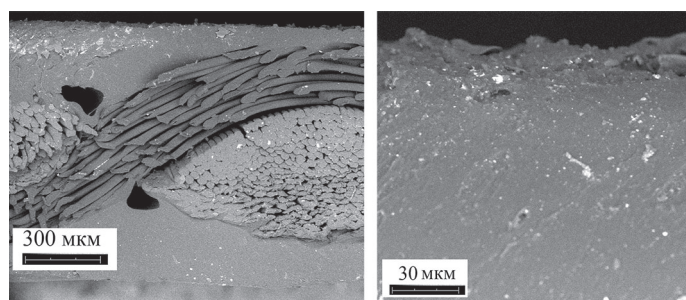


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза оболочки рукава на основе ТПУ 3290, армированного тканью из полиэфирных нитей (а), и поверхностного слоя рукава, контактирующего с грунтом (б).

Несмотря на сложную морфологию и композиционный состав такого рода материалов, основную нагрузку при истирании берет на себя тонкий поверхностный слой (оболочка) из термопластичного полимера.

В работах [14–18] авторами настоящей статьи предложен подход к разработке модели прогнозирования кинетики истирания рука-

вов и обоснованы параметры для сравнения их эффективности в зависимости от применяемого полимера. В основе предложенного подхода лежит определение изменения массы образцов при постоянной силе трения и соотношении между скоростью истирания и силой трения.

Модель использовали для прогнозирования истирания материалов на основе различных марок ТПУ [14, 17, 18] и резины на основе нитрильного каучука [15, 16] при их контакте с поверхностями различной твердости [18], а также после воздействия УФ-излучения [17].

Целью настоящей работы является применение предложенного подхода для разработки модели прогнозирования истирания полимерных материалов на основе различных марок ТПУ после воздействия соляного тумана, имитирующего условия эксплуатации рукавов в морской воде и/или на побережье.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали ТПУ 3290, ТПУ 2105 и ТПУ 2037 (Израиль). Из листа полимерного материала вырезали образцы в форме диска диаметром 120 мм известной массы. Испытания проводили на устройстве Табера МТ 192 [19–21]. Скорость вращения абразива составляла 60 ± 2 об/мин, общая нагрузка, включающая массу сменных абразивов и массу устройства для их крепления, равнялась 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 кг, что соответствовало силе трения 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 Н. Использовали абразив марки Н-18 с твердостью по Шору D, равной 81. Ширина абразива и, соответственно, ширина полосы истирания поверхности образцов составляла 10 мм.

Изменение массы образцов в процессе истирания фиксировали через каждые 1000 оборотов абразива с точностью $\pm 0,002$ г. Испытания проводили до 3000 оборотов или в течение 50 мин непрерывного действия на образец. При проведении испытаний продолжительность действия силы трения как отношение количества оборотов абразива к скорости вращения составляла 60 ± 2 об/мин.

Воздействие соляного тумана на образцы ТПУ осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 30630.2.5-2013 «Методы испытаний на стойкость к механическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана». Концентрация соляного раствора по массе составляла $5 \pm 1\%$, pH от 6,5 до 7,2 при температуре $35 \pm 2^\circ\text{C}$, температура выдержки $35 \pm 2^\circ\text{C}$, время выдержки 168 часов.

Экспериментальная часть

Подход к разработке модели для прогнозирования кинетики истирания полимерных материалов на основе ТПУ основан на установлении зависимости уменьшения массы образца ($m - m_1 = \Delta m$, кг, где m и m_1 соответственно масса образца до и после истирания, кг) от количества оборотов абразива (N , оборотов) при постоянной силе трения. В случае линейного вида зависимости $\Delta m \times 10^3$ от N определяется скоростью истирания, которая является коэффициентом размерности в уравнении общего вида [12]:

$$\Delta m \times 10^3 = K_m \times N \quad \text{при } Q = \text{const}, \quad (1)$$

где K_m – скорость уменьшения массы образца, кг/(оборот $\times$ 10 мм), N – количество оборотов абразива при заданной силе трения; Q – сила трения, Н.

Степенное выражение критерия как $\Delta m \times 10^3$ использовали для удобства построения графических зависимостей, что привело к необходимости в данной степени изменения массы образцов.

Уравнение (1) предназначено для прогнозирования уменьшения массы образцов в зависимости от продолжительности действия постоянной силы трения. Для моделирования истирания при переменной силе трения применяли зависимость скорости износа от силы трения (Q , Н).

В случае экспоненциального вида зависимостей K_m от Q соотношение между скоростью износа и переменной силой трения описывается уравнением общего вида [14–18]:

$$K_m = K_N \times e^{K \cdot Q}, \quad (2)$$

где K_N и K – коэффициенты размерности, кг/(оборот $\times$ 10 мм) и Н⁻¹ соответственно.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1) получили модель для прогнозирования истирания по критерию уменьшения массы ТПУ от двух переменных процесса – заданного количества оборотов абразива, которое при скорости испытаний 60 ± 2 об/мин отражает продолжительность непрерывного действия силы трения, и переменной величины силы трения [14–18]:

$$\Delta m \times 10^8 = K_N \times N \times e^{K \cdot Q} \quad (3)$$

В работе предложено использование коэффициентов K_N и K в качестве параметров для сравнения истирания ТПУ различных марок, а также влияния на износ условий эксплуатации ТПУ. Согласно выражению (3), коэффициент K_N соответствует скорости износа при условии $Q \rightarrow 0$. Условие $Q \rightarrow 0$ выполняется при хранении, транспортировании и разворачивании незаполненных рукавов, для которых сила трения определяется массой пустого рукава и стремится к минимальной величине [14–18].

Коэффициент K отражает зависимость истирания от силы трения при эксплуатации рукавов. Из выражения (3) следует, что при $K \times Q < 1$ сила трения в незначительной степени влияет на износ, который в таких условиях эксплуатации определяется продолжительностью действия силы трения. Зависимость износа от силы трения появляется при условии $K \times Q > 1$. Из $K \times Q = 1$ рассчитывается критическая сила трения ($Q_{кр}$, Н), выше значения которой истирание начинает зависеть от силы трения. Критическую силу трения определяли из уравнения [14–18]:

$$Q_{кр} = \frac{1}{K} \quad (4)$$

Модель (3) используется для прогнозирования уменьшения толщины оболочки рукавов (Δd , м), что можно определить по известной величине Δm , площади истирания (S , м²) и плотности образцов ТПУ (ρ , кг/м³) из уравнения:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (5)$$

В условиях испытаний при использовании устройства Табера площадь полосы износа образцов составляет $28,26 \times 10^{-2}$ м с учетом плотности ТПУ, равной 920 кг/м³, уравнение (5) принимает вид:

$$\Delta d = 3,8 \times 10^{-3} \Delta m \quad (6)$$

Для проверки возможности использования предложенного подхода к моделированию истирания использованных в работе образцов ТПУ 3290, ТПУ 2105 и ТПУ 2037 после воздействия соляного тумана получены зависимости $\Delta m \times 10^3$ от N (рис. 2).

Зависимости имеют линейный вид (рис. 2) и со степенью корреляции не менее 0,91 подчиняются уравнению (1) с возможностью

расчета скорости износа, что является первым условием предложенного подхода к разработке модели прогнозирования кинетики истирания.

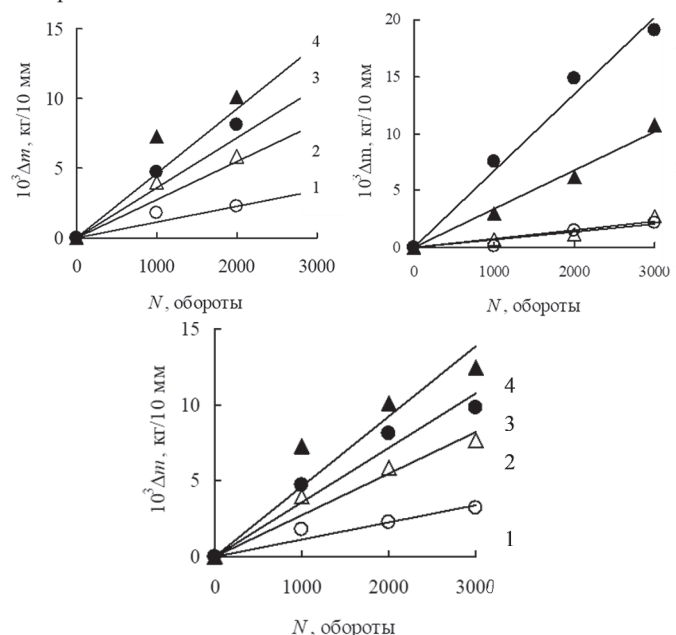


Рис. 2. Зависимость уменьшения массы образцов ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б) и ТПУ 2105 (в) от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н после действия соляного тумана.

Вторым условием является экспоненциальный вид зависимостей K_m от Q (рис. 3), которые со степенью корреляции не менее 0,84 описываются уравнением (2).

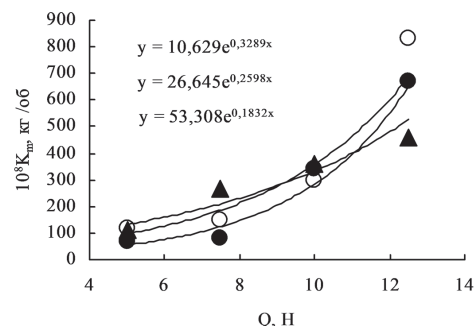


Рис. 3. Зависимость скорости истирания от силы трения для образцов ТПУ 3290 (○), ТПУ 2037 (▲) и ТПУ 2105 (●).

Значения коэффициентов K_N и K в уравнении 3 и $Q_{кр}$ для ТПУ различных марок до и после воздействия соляного тумана представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов модели.

Марка ТПУ	Значения K_N , кг/(оборот $\times$ 10 мм)		Значения K , Н ⁻¹		Значения $Q_{кр}$, Н	
	1	2	1	2	1	2
ТПУ3290	0,14	10,6	0,17	0,33	5,3	3,3
ТПУ2037	0,18	26,6	0,22	0,26	4,1	4,0
ТПУ2105	0,04	53,3	0,31	0,18	3,3	5,1

1 – исходного материала [15–17];

2 – после воздействия соляного тумана.

Видно, что по сравнению с исходными образцами ТПУ действие соляного тумана вызывает значительное повышение коэффициентов K_N и K , что свидетельствует об увеличении истирания всех образцов после воздействия соляного тумана. В большей степени увеличивается коэффициент K_N , отражающий уменьшение массы образцов при действии минимальной силы трения (табл. 1). В то же время $Q_{кр}$ для образцов ТПУ исследуемых марок до и после воздействия соляного тумана практически совпадают.

Комбинации различных значений коэффициентов K_N и K ограничивают сравнение истирания образцов ТПУ разных марок в условиях испытаний. Для устранения этого недостатка применяли численное решение уравнений (3) и (6) (путем подстановки уравнения (3) в уравнение (6)).

Использование в качестве критерия оценки истирания изменения толщины оболочки рукавов имеет большее практическое значение по сравнению с использованием в качестве критерия износа снижения массы, рассчитанного из уравнения (3). Численное решение уравнений (3) и (6) получали при заданных показателях изменения силы трения от 0 до 15 Н и числа оборотов вращения абразива – от 0 до 80000 оборотов, что соответствует 55 суткам непрерывной продолжительности действия силы трения определенной величины.

Графические решения зависимости уменьшения толщины ТПУ различных марок после воздействия соляного тумана от продолжительности действия и величины силы трения представлены на рис. 4. Для наглядности зависимостей численное решение уравнения (6) при подстановке в уравнение (3) выполнено, исходя из максимального уменьшения толщины образцов до 20 мм, что соизмеримо с толщиной рукава.

Уменьшение толщины ТПУ различных марок после воздействия соляного тумана зависит от комбинации продолжительности действия и величины силы трения. Видно, что при определенном сочетании данных показателей, которые на рис. 4 обозначены линиями пересечения зависимостей 2–3 и 1–2, минимальное уменьшение толщины при истирании наблюдается для материала на основе ТПУ 2105, максимальные снижения толщины – для материала на основе ТПУ 3290 (рис. 4).

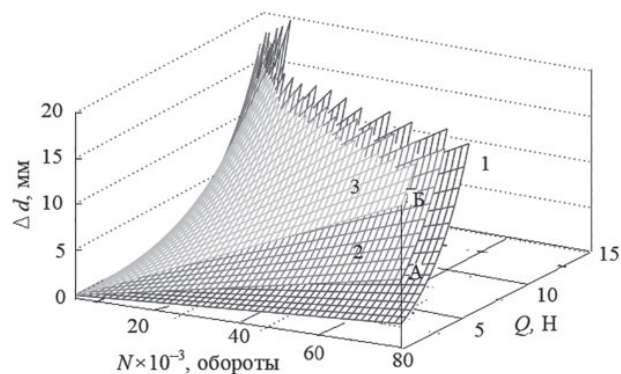


Рис. 4. Зависимость уменьшения толщины рукавов на основе ТПУ 3290 (1), ТПУ 2037 (2) и ТПУ 2105 (3) от продолжительности действия и величины силы трения (0–А соответствует линии пересечения зависимостей 1 и 2; 0–Б соответствует линии пересечения зависимостей 2 и 3, пояснения в тексте).

Можно предположить, что следствием действия соляного тумана является гидролиз полиуретана при конденсации на поверхности образцов раствора хлорида натрия. Толщина слоя ТПУ, в котором происходит деструкция полимера со снижением молекулярной массы, определяется скоростью диффузии раствора хлорида натрия в полимере. Чем ниже проницаемость по раствору хлорида натрия за время испытаний, тем меньше изменения состояния полимера в верхних слоях образца при сохранении его свойств в объеме. По-видимому, этим можно объяснить вид зависимостей $\Delta m \times 10^3$ от N для ТПУ 2105 (рис. 1в), где в начальный момент действия абразива наблюдается значительное уменьшение массы образца вследствие удаления поверхностного слоя, с последующим ее снижением за равные промежутки времени действия абразива.

Выводы

- обоснованы критерии для адекватной оценки кинетики уменьшения толщины полимерных материалов на основе термопластичных полиуретанов в процессе истирания;
- предложенный ранее подход к моделированию кинетики истирания полимерных материалов на основе термопластичных полиуретанов может быть применим для прогнозирования уменьшения толщины этих полимеров после воздействия соляного тумана;
- увеличенная скорость истирания полимерных материалов на основе термопластичных полиуретанов является следствием диффузии раствора хлорида натрия, и уменьшение толщины полимеров в процессе истирания определяется скоростью диффузии хлорида натрия в полимере.

Литература

- Kerber S (2013) Analysis of one and two-story single family home fire dynamics and the impact of firefighter horizontal ventilation//Fire Technol. 2013. V.49. №4. P. 857–889.
- Kerber S., Regan J.W., Horn G.P., Fent K.W., Smith D.L. Effect of Firefighting Intervention on Occupant Tenability during a Residential Fire//Fire Technol. 2019. V.55. №1. P. 2289–2316.
- Chung Y.-C., Park J. E., Choi J. W., Chun B. C. Enhancement of Tensile Strength and Shape Recovery Characteristics of Grafted Polyurethane Using Melamine as a Crosslinking Agent//Macromol. Res. 2021. V.29. №11. P. 776–784.
- Portnov S. V., Podkolzina L. V., Yakovlev S. N. Main types of wear of modern structural polyurethanes//Sb. Mashinost. Priborost. 2016. №12. P. 40–44.
- Abdulkadir L. N., Abou-El-Hossein K., Jumare A.I., Odedeyi P.B., Liman M.M., Olaniyan T.A. Ultra-precision diamond turning of optical silicon—a review//Inter. J. Advanced Manufacturing Technol. 2018. V.96. №4. P.173–208.
- Mashkov Yu. K., Kurguzova O. A., Ruban A. S. Development and research of wear-resistant polymer nanocomposites//Vestn. Sib. Gos. Avtomob.-Dorozhn. Akad. 2018. V.15. №1. P. 36–45.
- Senichev V.Yu., Pogoreltsev E.V., Makarova M.A., Slobodinyuk A.I. The Influence of Fillers on Abrasive Wear of Segmented Polyurethane Urea//Polym. Sci. Series D. 2021. V.14. №3. P. 467–469.
- Jincheng W., Yuehui C., Zhaoqun D. Research on the adhesive property of polyethylene terephthalate (PET) cord and nitrile-butadiene rubber (NBR) system. J. Ind. Text. 2005. V.35. №2. P. 157–172.
- Jamshidi M. Study on cord/rubber interface at elevated temperatures by H-pull test method//Appl. Surf. Sci. 2005. V.249. №1–4. P. 208–215.
- Milyushkina E.G., Lyusova L.R., Monakhova T.V., Faleev A.G., Petrogradskii A.V. Chelates of Metals as Adhesion Promoters in Adhesive Compositions Based on Butadiene–Nitrile Rubber//Polym. Sci. Series D. 2018. V.11. №3. P. 284–287.
- Liu Y., Tan H Effect of accelerated xenon lamp aging on the mechanical properties and structure of thermoplastic polyurethane for stratospheric airship envelope//J.Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2014, V.29. №6. P. 1270–1276.
- Uddin Md. S., Ju J. Understanding the shape memory behavior of thermoplastic polyurethane elastomers with coarse-grained molecular dynamics simulations//MRS Advances. 2017. V.2. № 6. P. 1–6.
- Radzi S A. M., Sapuan M., Jawaid M., Mansor M. R. Influence of fibre contents on mechanical and thermal properties of roselle fibre reinforced polyurethane composites//Fibers and Polymers 2017. V.18. №7. P. 1353–1358.
- Kolesnikov A.A., Dedov A.V., Sharova L.I. Abradability of thermoplastic polyurethane for flexible fuel storage tanks//Polym. Sci. Series D. 2019. V.12. №3. P. 341–343.
- Колесников А.А., Дедов А.В., Назаров В.Г., Доронин Ф.А., Кондратов А.П. Моделирование кинетики износа резиновых валов полиграфического оборудования//Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2020. №1. С. 19–22.
- Колесников А.А., Дедов А.В., Назаров В.Г. Абразивный износ прорезиненных валов полиграфического оборудования после контакта с органическим растворителем// Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2020. №2. С. 41–44.
- Колесников А.А., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н., Кюннап Р.И. Влияние солнечного излучения на абразивный износ полимерных резервуаров склада временного хранения топлива//Материаловедение. 2020. №8. С. 14–18.
- Колесников А.А., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н., Кюннап Р.И. Истираемость термопластичного полиуретана после контакта с бензином //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №5 С. 30–34.
- Debaets P., VanParys F., Kalacska G. The friction and wear of different polymers under high load conditions//Synthetic lubrication. 2002. V.18. №1. P. 109–118.
- Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A.V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer//Tribology International 2005–2006. V.38. №11–12. P. 910–920.
- Myshkin N.K., Grigoriev A.Ya. Equipments and materials for tribotesting in open space on International Space Lab//Tribology in Industry 2011 V.33. №1. P. 43–46.

Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства

Polymer composite materials based on a binder from renewable raw materials: the effect of a filler on the physical and mechanical properties

Д.С. ПЕТРЕНКО, В.А. КЛУШИН, А.А. ПЕТРЕНКО, А.А. УЛЬЯНКИНА, Н.В. СМЕРНОВА

D.S. PETRENKO, V.A. KLUSHIN, A.A. PETRENKO, A.A. ULYANKINA, N.V. SMIRNOVA

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

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

anya-barbashova@yandex.ru

Разработаны полимерные композиционные материалы с использованием полиэфируретанакрилатной смолы на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, полученной из растительной биомассы, и ряда синтетических (угле-, стекло- и арамидное волокно) и минеральных (базальт) волокнистых наполнителей. Продemonстрированы высокие эксплуатационные характеристики полученных ПКМ. Исследовано влияние гибридизации синтетических волокон природными целлюлозными волокнами (хлопок) на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов. Показано увеличение предела прочности при растяжении с одновременным снижением плотности ПКМ при использовании гибридного наполнителя углеволокно/хлопок.

Ключевые слова: растительная биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, полиэфируретанакрилат, полимерные композиционные материалы, арамидное волокно, углепластик, стеклопластик, базальтовое волокно, натуральные волокна

Polymer composite materials have been developed using polyester-urethane-acrylate resin based on 2,5-furandicarboxylic acid obtained from plant biomass and a number of synthetic (carbon, glass, and aramid fibers) and mineral (basalt) fibrous fillers. The high operational characteristics of the obtained PCMs are demonstrated. The effect of hybridization of synthetic fibers with natural cellulose fibers (cotton) on the physical and mechanical properties of polymer composite materials has been studied. An increase in tensile strength with a simultaneous decrease in the density of PCM using a carbon fiber/cotton hybrid filler is shown.

Keywords: plant biomass, 2,5-furandicarboxylic acid, polyether urethane acrylate, polymer composite materials, aramid fiber, carbon fiber, fiberglass, basalt fiber, natural fibers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-40-43

Введение

Развитие современных технологий в различных отраслях экономики, в том числе медицине, автомобилестроении, строительстве, пищевой промышленности, невозможно без полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ), потребность в которых растет с каждым годом [1, 12]. Для их получения используют главным образом ископаемое углеводородное сырьё, что приводит к возникновению серьезных экологических проблем, связанных с загрязнением воздуха и необходимостью утилизации большого количества полимерных отходов после истечения срока их эксплуатации.

В последние годы во всем мире наблюдается всплеск исследований в области полимеров и композитов на биологической основе (биополимеров и биокомпозитов), благодаря возможности использовать возобновляемые ресурсы для их производства, в том числе отходы различных отраслей, таких как сельское и лесное хозяйство, пищевая и бумажная промышленности [4, 17]. Биокомпозитные материалы, содержащие и полимерную матрицу, и наполнитель на основе сырья растительного происхождения, характеризуются низкой стоимостью, экологичностью, низкой плотностью, хорошими удельными прочностными характеристиками [15, 20]. Однако применение таких материалов зачастую ограничено производством декоративных изделий и различных низконагруженных конструкций для внутреннего использования, что связано с вопросами их долговечности, влагопоглощения и недостаточными механическими свойствами [9, 10]. Перспективы использования биокомпозитов значительно возрастают за счет создания гибридных композиционных материалов путем введения в полимерную матрицу двух или более типов армирующих волокон [10, 16]. В работе [6] было продемонстрировано значитель-

ное снижение стоимости и веса гибридных композитов на основе стекловолокна и натуральных волокон кенафа наряду с сохранением достаточной механической прочности для изготовления изогнутых труб. Гибридные композиты на основе полипропиленовой матрицы, армированной конопляным волокном и стекловолокном, обладают улучшенными эксплуатационными свойствами, что позволяет использовать их во внутренней отделке автомобиля [13]. На данный момент полиуретановые матрицы для ПКМ получили большое распространение благодаря хорошим эксплуатационным характеристикам изделий из них [19].

В настоящей работе были изготовлены гибридные ПКМ с использованием полиэфируретанакрилатной (ПЭУА) смолы, частично полученной из растительной биомассы в качестве полимерной матрицы [15]. Проведено сравнение характеристик полученных ПКМ, армированных синтетическими/минеральными и гибридными волокнами.

Экспериментальная часть

Образцы ПКМ изготавливали путем пропитки волокнистых и тканых наполнителей ПЭУА смолой методом ручной выкладки. В качестве наполнителей использовали углеродное волокно (UMT45, ЮМАТЕКС), стекловолокно (ЕС16 4800Н-4С(600), ОАО «ПолOCK-Стекловолокно») и арамидные волокна (РУСЛАН-ВМ-600, АО «Каменскволокно»), базальтовую (ТБК-100(100), ОАО «ПолOCK-Стекловолокно») и хлопчатобумажную (бязь гладкокрашенная, ООО «Мосспецткань») ткани. Волокна, пропитанные связующим, укладывали параллельно друг другу в плоскости укладки, чередуя продольные и поперечные слои. В гибридных композитах продольные волокна чередовались с хлопчатобумажной тканью, уложенной с одним направлением нитей. В случае использования базальтовой ткани слои чередовались

по направлению нитей. Прессование образцов осуществлялось под давлением 100 кг/см². Отверждение проводили при температуре окружающей среды в течение 24 часов.

Термические свойства полученных ПКМ исследовали методами термогравиметрии (ТГ) с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 (Netzsch, Германия). Испытания ПКМ на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ Р 56785–2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов». Испытания ПКМ на изгиб проводили в соответствии с ГОСТ Р 56810–2015 «Метод испытания на изгиб плоских образцов». Испытания композитов на растяжение и изгиб проводили на универсальной испытательной машине РЭМ-20 (Россия). Образцы для испытаний на разрыв представляли собой прямоугольные пластины размером 15×250×1 мм с закрепленными на концах накладками, скорость перемещения активного захвата машины – 5 мм/мин. Для испытаний на изгиб подготавливали образцы в виде полосы прямоугольного сечения с размерами 1,5×12×51 мм, скорость нагружения 5 мм/мин. Для всех испытаний проводили 5 параллельных опытов, за конечный результат брали среднеарифметическое значение. Для измерения водопоглощения образцы вырезали в форме квадрата со стороной, равной 50 мм, и толщиной, равной толщине образцов на изгиб. Исследование проводили при 23°С в соответствии с ГОСТ 4650–2014 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения» и рассчитывали по уравнению (1):

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_t}, \quad (1)$$

где W_0 – масса испытуемого образца перед погружением в воду, г; W_t – масса испытуемого образца после выдержки в воде, г.

Плотность образцов определяли по ГОСТ Р 57713–2017 «Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости» и рассчитывали по уравнению (2):

$$\rho = \frac{g_1}{g_1 - (g_2 - g_3)} * \rho_0, \quad (2)$$

где g_1 – масса образца на воздухе, г; g_2 – масса образца в воде, г; g_3 – масса проволоки в воде, г; ρ_0 – плотность воды, г/см³.

Таблица 1. Термические свойства ПЭУА связующего и композитов на его основе.

Армирующий компонент	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max3}}, ^\circ\text{C}$	A при 600°С, %
Чистая отвержденная ПЭУА смола	201	374	284	–	402	9,6
Базальтовая ткань	253	–	282	–	397	72,5
Бязь/ Базальтовая ткань	232	408	284	357	398	42,6
Углеволокно	247	–	274	–	389	60,7
Бязь/ Углеволокно	215	371	284	355	397	33,6
Стекловолоконно	279	–	277	–	372	82,9
Бязь/ Стекловолоконно	201	–	289	358	404	58,7
Арамидное волокно	234	514	279	–	399	35,7
Бязь/ Арамидное волокно	245	375	299	352	402	25,1

Термическая стабильность является важнейшей характеристикой, определяющей режимы изготовления и дальнейшей эксплуатации изделий из ПКМ [19]. На рис. 1а и 1б представлены ТГ-ДТГ кривые отвержденного ПЭУА и композиционных материалов на его основе. При 200–250°С сшитый ПЭУА начинает термически разлагаться за счет испарения летучих компонентов и непрореагировавших мономеров, присутствующих в полимере. Потеря массы в интервале 250–300°С, в основном, обусловлена разложением полиакрилатных звеньев ПЭУА. Потеря массы в диапазоне 300–450°С может быть связана с разложением уретановых связей [14]. При температуре выше 450°С происходит полное разрушение поперечных связей и термическая деградация смолы. Результаты

оценки термической стабильности ПЭУА смолы, полученной на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого сырья, согласуются с результатами, представленными в литературе для полиуретан-акрилатных полимеров на основе биополиолов [8].

Ключевые параметры оценки термической стабильности ПЭУА связующего и композиционных материалов приведены в таблице 1. Максимальный пик на ДТГ кривых образцов гибридных композитов при температуре T_{max2} 355–358 °С связан с разложением целлюлозы как основного компонента натурального хлопкового волокна [2].

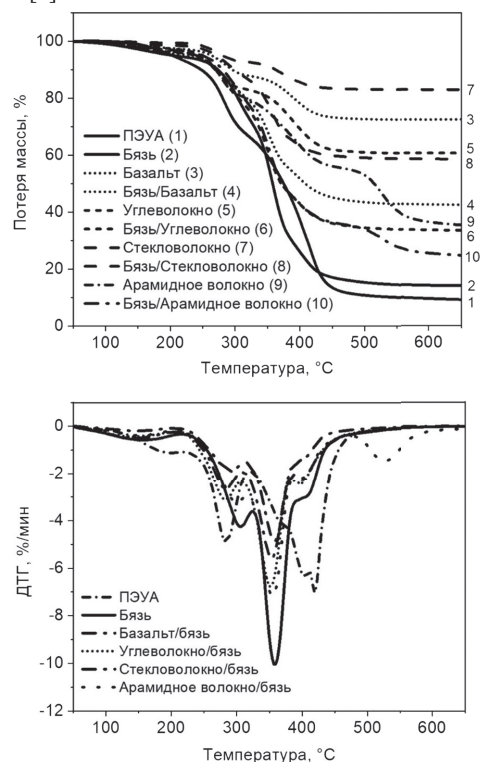


Рис. 1. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые ПЭУА и композитов на его основе. Условия съемки: атмосфера азота, скорость нагрева 10°С/мин.

Механическая прочность любого полимерного композиционного материала во многом определяется адгезионным взаимодействием армирующего волокна и полимерной матрицы. Установлено, что для ПКМ на основе синтезированной ПЭУА смолы, армированных синтетическими и минеральными волокнами, значения прочности при растяжении и изгибе (таблица 2) сопоставимы со значениями, приведенными в литературе, для ПКМ на основе ряда других полимерных связующих, таких как эпоксидная смола [3, 21] и полиэфирная смола на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты [22].

Таблица 2. Характеристика композиционного материала на основе полиэфируретанаакрилата и наполнителей различного типа.

Армирующий компонент	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Плотность, г/см ³
Базальт	231,6	142,1	8,2	1,6318
Базальт/бязь	147,4	131,9	15,0	1,3252
Углеволокно	489,9	495,5	9,7	1,2832
Углеволокно/бязь	747,8	453,7	17,6	1,2590
Стекловолоконно	291,5	529,7	6,3	1,7742
Стекловолоконно/бязь	322,0	424,5	15,6	1,4719
Арамидное волокно	833,0	303,0	13,6	1,1300
Арамидное волокно/бязь	537,0	152,7	20,7	1,1019

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что достаточно высокая механическая прочность композитов обусловлена хорошей совместимостью смолы и наполнителя наряду с равномерным распределением связующего в композите (рис. 2).

Однако гибридикация стекловолокна и углеволокна хлопчатобумажной тканью обеспечивает увеличение предела прочности при растяжении на 11,0 и 53,0%, соответственно. При этом механические свойства, достигаемые для композита углеволокно/бязь, сопоставимы с характеристиками ПКМ, армированного арамидным волокном. Ранее для композита лен/углеволокно было показано, что армирование целлюлозным волокном способствует улучшению показателей ударной вязкости за счет предотвращения распространения трещин, тогда как углеродное волокно вносит вклад в повышение термо- и водостойкости, а также общей прочности и жесткости гибридных композитов [7]. Визуальный анализ зоны повреждения при растяжении образцов ПКМ с использованием минеральных и синтетических наполнителей свидетельствует о преимущественном характере их разрушения в виде отслоения волокон от полимерной матрицы. В случае создания гибридных композитов путем введения целлюлозных волокон в угле- и стекловолокнистые наполнители основная нагрузка распределяется между наполнителем и монолитными частями композита, содержащими целлюлозные волокна, в связи с их более высокой адгезией к ПЭУА связующему [15], что приводит к увеличению прочности композита. При увеличении приложенной нагрузки преимущественно развивается зона повреждения в виде разрывов волокон.

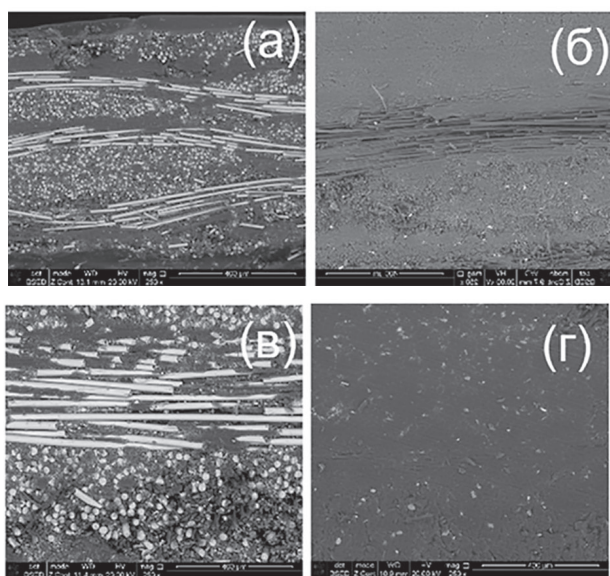


Рис. 2. СЭМ изображения торцов композитов, изготовленных с использованием базальтового (а), угле- (б), стекло- (в) и арамидного (г) волокон в качестве наполнителя.

Одним из важнейших физико-механических свойств ПКМ является его водопоглощение, которое учитывается при дальнейшем изготовлении деталей и конструкций на его основе. Как ожидалось, при добавлении целлюлозного волокна в полимерную композицию водопоглощение гибридного композита возрастает, что связано с большей гидрофильностью природных волокон по сравнению с синтетическими [18]. Водопоглощение ПКМ с гибридным наполнителем углеволокно/бязь, продемонстрировавшего наилучшие прочностные характеристики, составило 17,6%, что характерно и для других гибридных композитов с добавлением натуральных волокон [5, 11].

К основным преимуществам использования гибридных ПКМ относят возможность сочетания низкой плотности с сохранением высокой прочности. Снижение плотности композита позволяет уменьшить вес изделий, изготовленных из композитов, и освободить часть мощности двигателя для полезной нагрузки в автомобильной и авиационной технике. Показано, что плотность гибридных композитов с использованием синтезированной ПЭУА смолы в качестве полимерного связующего снижается по сравнению с моноволоконными композитами на 2–20% в зависимости от типа используемого волокна (таблица 2).

Выводы

Разработаны полимерные композиционные материалы с использованием полиэфируретанакрилатной смолы, частично полу-

ченной из биомассы, в качестве связующего и ряда синтетических (угле-, стекло- и арамидное волокно) и минеральных (базальт) волокон в качестве армирующих волокнистых наполнителей. Продемонстрированы высокие эксплуатационные характеристики полученных ПКМ. Показана возможность создания гибридных композитов, обладающих меньшей плотностью и снижающих негативное влияние на окружающую среду, путем комбинирования синтетических и природных целлюлозных волокон (хлопчатобумажной ткани). Гибридикация углеволокна хлопчатобумажной тканью обеспечивает увеличение предела прочности при растяжении на 53,0% и одновременное снижение плотности ПКМ. Таким образом, разработка новых полимерных композиционных материалов на основе возобновляемого растительного сырья вносит значительный вклад в развитие технологий углерод-нейтральной экономики.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075–03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Литература

1. Adekomaya, O. Industrial and biomedical applications of fiber reinforced composites / O. Adekomaya, T. Majozi // *Fiber Reinforced Composites*. – 2021. – P. 753–783.
2. Thermal stability of natural fibers and their polymer composites / M. Asim, M. T. Paridah, M. Chandrasekar [et al.] // *Iranian Polymer Journal*. – 2020. – V. 29, №7. – P. 625–648.
3. Mechanical, morphological, and thermal characteristics of epoxy/glass fiber/cellulose nanofiber hybrid composites / T. Azhary, M. Kusmono, W. Wildan [et al.] // *Polymer Testing*. – 2022. – V. 110. – P. 107560.
4. Natural fiber eco-composites / G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico [et al.] // *Polymer Composites*. – 2007. – V. 28, №1. – P. 98–107.
5. Environmental durability of carbon/flax fiber hybrid composites / M. Cheng, Y. Zhong, U. Kureemun [et al.] // *Composite Structures*. – 2020. – V. 234. – P. 111719.
6. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes / G. Cicala, G. Cristaldi, G. Recca [et al.] // *Materials & Design*. – 2009. – V. 30, №7. – P. 2538–2542.
7. Development of flax/carbon fibre hybrid composites for enhanced properties / H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, R. Guthrie [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 96, №1. – P. 1–8.
8. A novel polyfunctional polyurethane acrylate prepolymer derived from bio-based polyols for UV-curable coatings applications / J. Huang, Y. Xiong, X. Zhou [et al.] // *Polymer Testing*. – 2022. – V. 106. – P. 107439.
9. Review on natural plant fibres and their hybrid composites for structural applications: Recent trends and future perspectives / S.O. Ismail, E. Akpan, H.N. Dhakal // *Composites Part C: Open Access*. – 2022. – V. 9. – P. 100322.
10. Recent developments and challenges in natural fiber composites: A review / P. Jagadeesh, M. Puttegowda, P. Boonyasopon [et al.] // *Polymer Composites*. – 2022. – V. 43, №5. – P. 2545–2561.
11. Kushwaha, P.K. The Studies on Performance of Epoxy and Polyester-based Composites Reinforced with Bamboo and Glass Fibers / P.K. Kushwaha, R. Kumar // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2010. – V. 29, №13. – P. 1952–1962.
12. Marmol, G. Automotive and construction applications of fiber reinforced composites / G. Marmol, D. P. Ferreira, R. Figueiro // *Fiber Reinforced Composites*. – 2021. – P. 785–819.
13. Panthapulakkal, S. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites – mechanical, water absorption and thermal properties / S. Panthapulakkal, M. Sain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 103, №4. – P. 2432–2441.
14. Passauer, L. A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled

- with evolved gas analysis / L. Passauer // *Progress in Organic Coatings*. – 2021. – V. 157. – P. 106331.
15. Natural fiber reinforced biomass-derived poly(ester-urethane-acrylate) composites for sustainable engineering applications / D. Petrenko, V. Klushin, A. Zelenskaya [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – T. 29, №12. – С. 503.
16. Tensile properties hybrid effect of unidirectional flax/carbon fiber hybrid reinforced polymer composites / A. Wang, X. Liu, Q. Yue [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – V. 24. – P. 1373–1389.
17. Bio-based Polymeric Materials Synthesized from Renewable Resources: A Mini-Review / Y. Xie, S. Gao, D. Zhang [et al.] // *Resources Chemicals and Materials*. – 2023. – V.2. – P. 223–230.
18. Towards green composites: Bioepoxy composites reinforced with bamboo/basalt/carbon fabrics / K. Yorseng, S. Mavinkere Rangappa, J. Parameswaranpillai [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – V. 363. – P. 132314.
19. Реактопласты на основе бис-фталонитрилов в качестве термостойких матриц для полимерных композиционных материалов / В.А. Булгаков, О.С. Морозов, И.А. Тимошкин [и др.] // *Высокомолекулярные соединения (серия С)*. – 2021. – Т. 63, №1. – С. 54–59.
20. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей / А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон [и др.] // *Пластические массы*. – 2023. – Т. 1, №1–2. – С. 48–52.
21. Изучение влияния модифицированных волокон на свойства эпоксидного композита. / Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова, В.М. Герасимова, Т.П. Устинова // *Пластические массы*. – 2017. – Т. 1–2. – С. 44–45.
22. Композитные материалы на основе биовозобновляемых полиэфирмалеинатов. / Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.Н. Яценко [и др.] // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2021. – Т. №4 (212).

Оксифторированный полиэтилентерепфталат для емкостей для хранения жидкостей

Oxyfluorinated polyethylene terephthalate for liquid storage containers

В.А. ЗАХАРОВА¹, Е.Д. НИКИШИН¹, А.В. ДЕДОВ²

V.A. ZAKHAROVA¹, E.D. NIKISHIN¹, A.V. DEDOV²

¹ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследована эффективность поверхностной модификации полиэтилентерепфталата смесью фтора и кислорода для снижения проницаемости по воде и водным растворам этанола. Получили снижение коэффициента проницаемости модифицированной пленки по воде и растворам этанола, степень снижения коэффициента проницаемости зависит от химического состава жидкости. Оксифторирование приводит к получению модифицированной пленки с повышенным по сравнению с исходной пленкой коэффициентом диффузии жидкости в пленке, что связано с формированием локальных дефектов, образование которых подтверждено микрофотографиями атомно-силового микроскопа и измерением шероховатости поверхности исходных и модифицированных пленок.

Ключевые слова: полиэтилентерепфталатная пленка, оксифторирование, проницаемость

The effectiveness of surface modification of polyethylene terephthalate with a mixture of fluorine and oxygen to reduce the permeability to water and aqueous ethanol solutions has been studied. We obtained a decrease in the permeability coefficient of the modified film for water and ethanol solutions, the degree of decrease in the permeability coefficient depends on the chemical composition of the liquid. Oxyfluorination leads to the production of a modified film with an increased liquid diffusion coefficient compared to the original film, which is associated with the formation of local defects which is confirmed by micrographs made with of an atomic force microscope and by measuring the surface roughness of the original and modified films.

Keywords: polyethylene terephthalate film, oxyfluorination, permeability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-44-47

Введение

По сравнению со стеклянной посудой, емкости из полиэтилентерепфталата (ПЭТФ) для хранения и транспортирования жидкостей имеют меньшие массу и хрупкость [1–3]. Одним из основных недостатков ПЭТФ емкостей является относительно большая естественная убыль жидкостей при длительном хранении [4–6]. Возможный способ снижения диффузионной проницаемости ПЭТФ заключается в физической и химико-физической модификации поверхности готового изделия [7–9].

В работе исследовали эффективность применения метода оксифторирования для снижения проницаемости ПЭТФ пленки по различным жидкостям. Ранее оксифторирование, которое заключается в действии на полимер смеси фтора и кислорода, использовали, в основном, для химической модификации полиолефинов [10–12], известно применение рассмотренного метода для химической модификации нетканого иглопробивного материала на основе полиэтилентерепфталатных волокон с целью регулирования смачиваемости волокон латексом синтетического каучука [13].

Целью работы является исследование диффузионной проницаемости оксифторированных ПЭТФ пленок по различным жидкостям.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали неокрашенную ПЭТФ пленку высшего сорта Э толщиной 20 мкм по ГОСТ 24234–80 производства ООО ГК «ВЕЛУНД СТАЛЬ». Применение относительно тонкой пленки снизило продолжительность эксперимента. Химическую модификацию ПЭТФ пленки проводили с использованием смесей фтора и кислорода, разбавленных гелием. Использовали промышленный фтор чистотой не менее 95% производства ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», гелий высокой чистоты (марка 5.0, ТУ 20.11.11-001-37924839-2019 (99,999%)). Приготовление газовой смеси для модификации осуществляли

разбавлением гелием и атмосферным воздухом фтора до заданной концентрации компонентов. Остаточное давление при вакуумировании реактора составляло 0,01–0,02 атм. Модификацию ПЭТФ пленки выполняли смесью состава: 12 об.% фтора, 80 об.% гелия и 8 об.% кислорода. Нейтрализацию газообразных продуктов реакции и непрореагировавшего фтора проводили с помощью поглотителя химического известкового ХП-И ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в емкости-уловителе.

Диффузионную проницаемость исходной и модифицированной ПЭТФ пленок исследовали при использовании модельных жидкостей, таких как вода, 40% и 92% растворы этанола в воде, и определяли по ГОСТ Р 53656.2–2009 при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Схема использованной в работе диффузионной ячейки представлена на рис. 1. Продолжительность испытаний составляла 100 суток. Уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке контролировали взвешиванием на электронных весах с точностью $\pm 0,0002$ г.



Рис. 1. Схема ячейки для определения диффузионной проницаемости пленок по жидкостям.

Конструкция диффузионной ячейки (рис. 1) обеспечивает непосредственный контакт поверхности образцов с жидкостями, что приближает режимы испытаний к условиям эксплуатации емкостей при хранении и транспортировании жидкостей. Используемая методика испытаний снимает ограничения, которые возникают при проведении эксперимента в условиях контакта поверхности образцов с парами, состав которых может отличаться от состава раствора жидкости [14].

При испытаниях проницаемости по воде диффузионные ячейки с исходной и модифицированной пленок помещали в эксикатор с концентрированной серной кислотой, которая поглощала выделившиеся водяные пары. При испытаниях проницаемости по рас-

творам этанола образцы исходных и модифицированных пленок обдували воздухом со скоростью 1 м/с. В условиях испытаний, в которых с внешней стороны образцов непрерывно удаляли пары выделившейся жидкости поглощением серной кислотой или обдувом, перенос жидкостей из ячейки в окружающую среду определяется скоростью диффузии жидкостей в полимере.

Для герметизации ячейки использовали уплотнения из силиконовой резины. Герметичность каждой ячейки проверяли методом выдержки ячейки в рабочем состоянии (рис. 1) на фильтровальной бумаге в течение 2 ч. Отсутствие пятен на фильтровальной бумаге свидетельствует о герметичности участка контакта пленки с металлической поверхностью ячейки.

Уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке на единицу площади образца (Q , кг/м²) рассчитывали из уравнения:

$$Q = \frac{Q_0 - Q_\tau}{S}, \quad (1)$$

где Q_0 – начальная масса жидкости в ячейке; Q_τ – масса жидкости, оставшейся в ячейке за время эксперимента τ , сут; S – площадь образца, м². Максимальная относительная ошибка определения уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке не превышала $\pm 8\%$.

Спектры исходной и модифицированных пленок получали при использовании спектрофотометра UNICO 1201.

Результаты и их обсуждение

Методом ИК-спектроскопии исследовали влияние оксифторирования на изменение химического состава поверхности пленок (рис. 2).

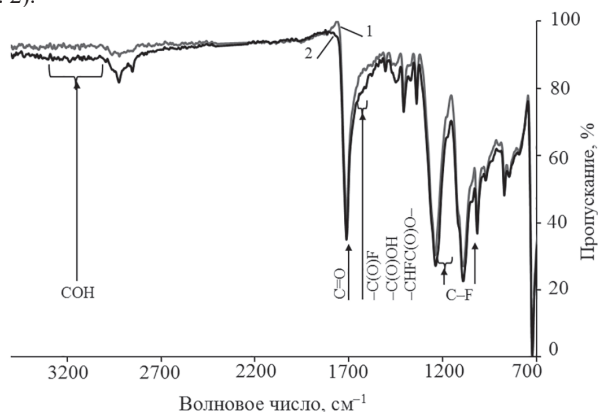


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и оксифторированной в течение 0,5 ч (2) пленок (стрелками показаны области полос поглощения, отнесенные к новым кислород- и фторсодержащим группам).

Из ИК-спектров (рис. 2) следует, что при химической модификации ПЭТФ пленки происходит формирование фторированных и окисленных фрагментов макромолекул полиэтилентерефталата. К области поглощения CF-групп отнесена уширенная полоса с максимумом 1030 см⁻¹ и полосы поглощения в области 1150–1230 см⁻¹. Полосы колебаний вновь образующихся C=O групп (1700 см⁻¹) частично накладываются на сигнал аналогичных групп исходного полимера, более слабый сигнал в области 1650–1600 см⁻¹ отнесен к фрагментам –C(O)F, –C(O)OH или –CHFC(O)O–. Наличие карбоксильных групп подтверждается слабой полосой поглощения в области 3000–3300 см⁻¹.

Кинетические зависимости уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке, рассчитанной на единицу площади образцов, при использовании исходной и модифицированной ПЭТФ пленок представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

При использовании образцов исходной ПЭТФ пленки максимальное уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке за равное время испытаний наблюдается при переносе воды (рис. 3, зависимость 1). При переносе 40% и 92% раствора этанола в воде наблюдается примерно равное уменьшение массы жидкостей в ячейке (рис. 3, зависимости 2 и 3). Для образцов оксифторированной пленки максимальное уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке наблюдается при переносе воды (рис. 4, зависимость 1), по сравнению с которыми при переносе 40 и 92% растворов этанола в воде масса раствора в ячейке снижается в меньшей степени (рис. 4, зависимости 2 и 3).

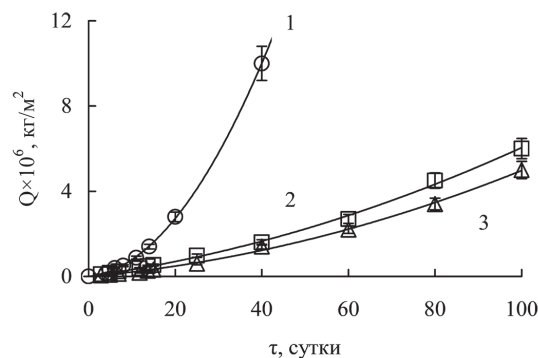


Рис. 3. Кинетические зависимости уменьшения массы воды (1), 92% (2) и 40% (3) раствора этанола в воде в диффузионной ячейке при использовании исходной пленки.

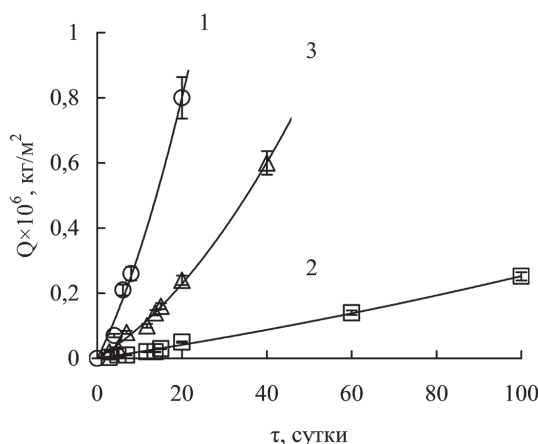


Рис. 4. Кинетические зависимости уменьшения массы воды (1), 92% (2) и 40% (3) раствора этанола в воде в диффузионной ячейке при использовании модифицированной пленки.

Из кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионных ячейках рассчитали коэффициенты диффузии и проницаемости жидкостей в исходной и модифицированной пленках [15, 16]. Стационарная стадия переноса жидкостей, которая отражает линейный участок кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке, за 100 суток эксперимента не была установлена, и линейный участок кинетических зависимостей определяли методом экстраполяции зависимостей G от τ на рис. 3 и 4. По известным значениям коэффициентов диффузии и проницаемости определили коэффициент сорбции жидкостей в исходной и модифицированной пленках (таблица).

Таблица. Характеристики диффузионной проницаемости исходной и модифицированной пленок по воде, 40 и 92% раствору этанола в воде.

Жидкости	$D_1 \times 10^{18}$	$D_2 \times 10^{18}$	$P_1 \times 10^{16}$	$P_2 \times 10^{16}$	$S_1 \times 10^{-2}$	$S_2 \times 10^{-2}$
1	3,9	31,0	10,5	0,25	2,72	0,0083
2	1,7	3,9	1,5	0,02	0,86	0,0046
3	1,5	12,2	1,4	0,13	0,93	0,0105

D_1, D_2 – коэффициент диффузии жидкости в исходной и модифицированной пленках, м²/с;

P_1, P_2 – коэффициент проницаемости жидкостей в исходной и модифицированной пленках, (кг×м)/(м²×с);

S_1, S_2 – коэффициент сорбции жидкостей в исходной и модифицированной пленках, кг/м³; 1 – по воде; 2 – по 92% раствору этанола в воде; 3 – по 40% раствору этанола в воде.

Из данных таблицы следует, что по сравнению с исходной пленкой коэффициент проницаемости модифицированной пленки снижается по воде в 40 раз, а по 92 и 40% раствору этанола в воде – в 75 и 10 раз соответственно. В то же время, по сравнению с исходной пленкой коэффициент диффузии воды в модифицированной пленке увеличивается практически в 8 раз, а 92 и 40% раствора этанола в воде возрастает приблизительно в 2 и 8 раза соответственно (табл.). Из полученных данных следует, что следствием оксифторирования ПЭТФ пленок является значительное, в зависимости от состава жидкости – на 2–3 порядка, снижение коэффициента сорбции различных жидкостей в модифицированной пленке (табл.).

Возрастание коэффициента диффузии различных жидкостей в модифицированной пленке является следствием формирования локальной дефектности, которая влияет на параметр расчета коэффициента диффузии веществ в полимерах, что вытекает из следующего уравнения [15, 16]:

$$D = \frac{d^2}{6\tau_s}, \quad (2)$$

где d – толщина полимерной пленки, м; τ_s – время запаздывания, с.

Время запаздывания определяется из кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке как пересечение линейного участка зависимостей с осью абсцисс [15, 16]. Время запаздывания определяет появление жидкости на внешней поверхности образца и начало регистрируемого уменьшения массы жидкости в диффузионной ячейке.

Формирование локальной дефектности модифицированной пленки является следствием увеличения в результате оксифторирования полярности макромолекул в результате возрастания числа полярных групп, и изменения состава полярных групп (рис. 1), и возрастания в силу этого скорости релаксации структуры полимера [17–19]. Локальная дефектность модифицированных пленок уменьшает время запаздывания, что согласно уравнению (2) приводит при расчете к возрастанию величины коэффициента диффузии жидкости в пленке.

Для обоснования и объяснения полученных экспериментальных данных при использовании атомно-силового микроскопа исследованы поверхности исходной и модифицированной пленок. Микрофотографии поверхности пленок площадью 50×50 мкм до и после оксифторирования представлены на рис. 5.

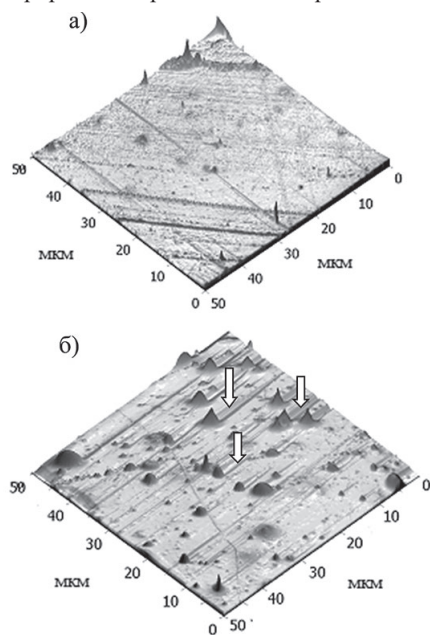


Рис. 5. Микрофотографии поверхности исходной (а) и модифицированной (б) пленки (стрелками отмечены места расположения микротрещин).

Оксифторирование приводит к существенному изменению поверхности модифицированной пленки. По сравнению с исходной пленкой на поверхности модифицированной пленки появляется значительное число конических образований, возле которых находятся микротрещины. Наблюдается зависимость размеров микротрещин от высоты конических образований: чем выше коническое образование, тем больше ширина микротрещины. Так, у конических образований с большей высотой ширина микротрещин достигает величины в диапазоне 1–3 мкм.

Изменение шероховатости поверхности ПЭТ пленок до и после оксифторирования определяли по профилограммам, полученным при использовании приставки атомно-силового микроскопа. Они представлены на рис. 6.

Из профилограммы исходной пленки следует относительно небольшое отклонение профиля от средней линии. Полная высота профиля, которая рассчитывается как разность между максимальным и минимальным показателями неровности поверхности, для исходной пленки составляет 20 нм (рис. 6 а), для оксифтори-

рованной пленки полная высота профиля возрастает до 260 нм (рис. 6 б). Следствием увеличения полной высоты профиля модифицированной пленки является повреждение поверхностного оксифторированного слоя и локальное уменьшение толщины пленки. Образование локальных дефектов отражается повышенным коэффициентом диффузии жидкостей в модифицированной пленке (табл.), однако существенное снижение по сравнению с исходной пленкой коэффициента сорбции свидетельствует об относительно небольшом количестве диффундирующей жидкости или о том, что дефекты занимают относительно малую площадь на поверхности модифицированной пленки.

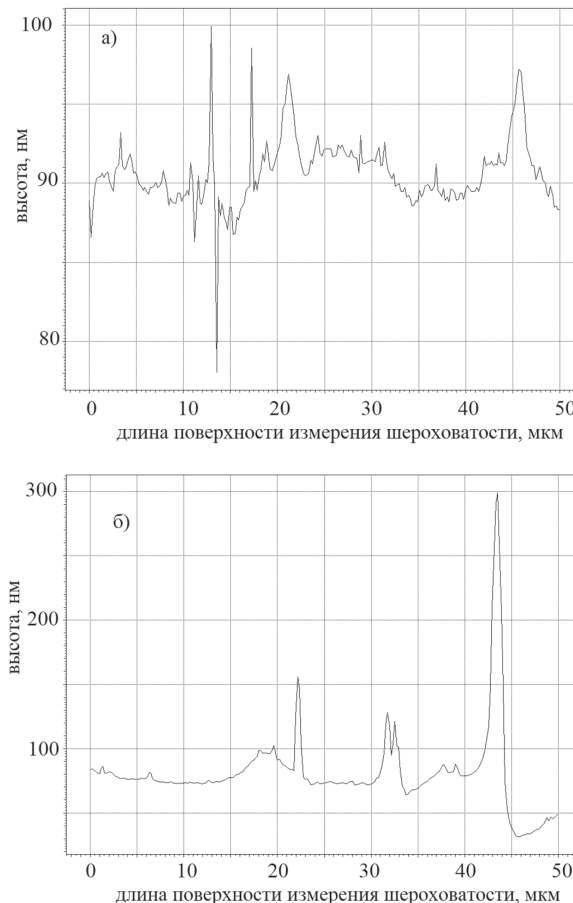


Рис. 6. Профилограммы поверхности пленок до (а) и после (б) оксифторирования.

Выводы:

- следствием оксифторирования ПЭТФ пленки является уменьшение коэффициента проницаемости, степень снижения которого по сравнению с коэффициентом проницаемости исходной пленки зависит от химического состава использованных модельных жидкостей;
- перенос жидкостей в оксифторированной пленке происходит при повышенном по сравнению с исходной пленкой коэффициенте диффузии жидкостей в пленке, коэффициент проницаемости снижается за счет существенного уменьшения коэффициента сорбции жидкостей в модифицированной пленке;
- для оксифторирования необходимо использовать ПЭТФ пленки толщиной более 20 мкм, что снижает влияние формирования микротрещин на процесс переноса жидкостей в модифицированной пленке.

Литература

1. Koshti R., Mehta L., Samarth N. Biological recycling of polyethylene terephthalate: a mini-review//J. Polym. Environ. 2018. V. 26, №8. P. 3520–3529.
2. Ncube L.K., Ude A.U., Ogunmuyiwa E.N., Zulkifli R., Beas I.N. An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. Recycling 2021. V. 6, №1. P. 12–16.
3. Abbasi T., Fard N.J.H., Madadzadeh F., Eslami H., Ebrahimi A.A. Environmental Impact Assessment of Low-Density Polyethylene and Polyethylene Terephthalate Containers Using a Life Cycle Assessment Technique//J. Polym. Environ. 2023. V. 31, №8. P. 1–16.

4. Semenov M.V., Ivanov A.V. Evaluation of the effect of an organic solvent on the state and diffusion permeability of polyethylene terephthalate// *Fibre Chem.* 1996. V. 28. №4. P. 254–258.
5. Kravets L.I., Gil'man A.B., Drachev A.I. A study on the water permeability of poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by dc discharge polymerization of N,N-dimethylaniline// *High Energy Chem.* 2005. V. 39. №2. P. 114–122.
6. Badeka C.P.A., Chouliara I., Kondyli E., Kourtis L., Kontominas M.G. Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in Greece// *European Food Res. Technol.* 2006. V. 224. №2. P. 237–247.
7. Garcia-Escobar F., Bonilla-Rios J., Espinoza-Martinez A.B., Cerda-Hurtado P. Halloysite silanization in polyethylene terephthalate composites for bottling and packaging applications// *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56, №29. P. 16376–16386.
8. Shcherbina A. A., Chalykh A. E. Plasma chemical modification of polymer surface. Polyethylene terephthalate// *Protection Metals and Physical Chem. Surfaces.* 2015. V. 51, №3. P. 341–346.
9. Filippova E.O., Korepanov V.I., Pichugin V.F. Effect of Plasma Modification of Surface and Sterilization on Optical Characteristics of Polyethylene Terephthalate Track Membranes// *Technical Physics.* 2020. V. 65, №4. P. 640–644.
10. Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. Modification of Polyethylene Terephthalate by Low-Temperature Plasma for Use in Medicine and Biology// *High Energy Chem.* 2021. V. 55, №2. P. 114–122.
11. Yun J., Oh A.R., Im J.S., Kim H.I., Lee Y.S. Control of drug release behavior of pH-responsive PVA/PAAc hydrogel by surface modification with oxyfluorination// *Macromol. Resear.* 2012. V. 20, №10. P. 1029–1036.
12. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikova G.O. and V.P. Stolyarova Oxyfluorination-Controlled Variations in the Wettability of Polymer Film Surfaces// *Colloid J.* 2019. V. 81, №2. P. 212–223.
13. Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Savel'ev M.A., Nazarov V.G. An Approach to Structural and Functional Modeling of the Surface Morphology of Materials Based on Fluorinated Polymers// *Russ. J. General Chem.* 2021. V. 91, №12. P. 2667–2672.
14. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Dedov A.V. Regulation of the Wettability of Nonwoven Cloth by Oxyfluorination to Improve its Impregnation by Latex// *Fibre Chem.* 2020. V. 52, №2. P. 109–111.
15. Hakobyan M.R., Alaverdyan R.B., Hakobyan R.S., Chilingaryan Yu.S. Laser-driven surface thermocapillary waves in isotropic and anisotropic liquids// *J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences).* 2014. V. 49, №4. P. 144–150.
16. Askadskii A.A., Afanas'ev E.S., Matseevich T.A., Popova M.N., Kovriga O.V., Kondrashchenko V. I. The calculation scheme for estimation of the water permeability through polymers and copolymers// *Polym. Sci. Series A.* 2015. V. 57, №6. P. 924–945.
17. Diblan S., Erdem B.G., Kaya S. Sorption, diffusivity, permeability and mechanical properties of chitosan, potassium sorbate, or nisin incorporated active polymer films// *J. Food Sci. and Technol.* 2020. V. 57, №10. P. 3708–3719.
18. Makarov A.G., Pereborova N.V., Egorova M.A., Egorov I.M. Correction to: Development of Methods of Mathematical Modeling of Processes of Relaxation and Creep of Polymer Filaments Based on a Spectral Interpretation// *Fibre Chem.* 2018. V. 49, №5. P. 350–359.
19. Lubna M.M., Salem K.S., Sarker M., Khan M.A. Modification of Thermo-Mechanical Properties of Recycled PET by Vinyl Acetate (VAc) Monomer Grafting Using Gamma Irradiation// *J. Polym. Environment.* 2018. V. 26, №1. P. 83–90.
20. Chalova E.I., Pereborova N.V., Makarova A.A., Kiselev S.V. Influence of Variable Temperature on Mathematical Modeling of Relaxation-Recovery Processes of Polymer Textiles// *Fibre Chem.* 2020. V. 52, №12. P. 287–290.

Пластизоли на основе поливинилового спирта и их применение для производства товаров детского ассортимента

Plastisols based on polyvinyl alcohol and their use for the production of children's products

Е.С. БОКОВА, А.Н. ПОЛЕТАЕВА, Г.М. КОВАЛЕНКО, Н.В. ЕВСЮКОВА, С.А. САФОНОВА

E.S. BOKOVA, A.N. POLETAYEVA, G.M. KOVALENKO, N.V. EVSYUKOVA, S.A. SAFONOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia
gregoriy84@mail.ru

В работе разработаны пластизольные композиции для получения пластичных масс на основе химически сшитого поливинилового спирта и полимерных расширенных микросфер для производства воздушного пластилина.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, пластизоли, сшивающие агенты, микросферы, индустрия детства

In this work, plastisol compositions have been developed for the production of plastic masses based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol and polymer expanded microspheres for the production of air clay.

Keywords: polyvinyl alcohol, plastisols, cross-linking agents, microspheres, childhood industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-48-51

Физиологическая безвредность в сочетании с уникальными свойствами поливинилового спирта (ПВС) предопределяют его широкое применение в различных областях жизнедеятельности, таких как медицина, биотехнология, пищевая промышленность и др., предполагающих непосредственный контакт полимерного изделия с человеком.

Многочисленные работы по изучению структуры и свойств поливинилового спирта связаны с его способностью к гелеобразованию.

При этом не менее наукоемкой и практически значимой областью полимерной химии является переработка ПВС через пластизоли – смеси, обладающие свойствами пластично-вязкой среды [7].

Такие пластично-вязкие системы на основе ПВС вызывают к себе повышенный научно-практический интерес в связи с возможностью их применения в производстве изделий детского ассортимента, таких как массы для лепки и моделирования, кинетический песок, полимерная глина, а также весьма популярный и востребованный в последнее время воздушный пластилин (Air Clay).

Название этого изделия, прежде всего, связано с его органолептикой и основными эксплуатационными и технологическими свойствами, среди которых – легкость, мягкость, хорошая пластичность, формуемость, прессуемость, способность к самоотверждению на воздухе без потери первоначальной формы, отсутствие липкости, малая усадка в процессе сушки, стабильность при хранении и длительный срок годности.

Сочетание вышеперечисленных характеристик обеспечивает при работе с такой пластичной массой развитие мелкой моторики, объемно-пространственного мышления, а также имеет выраженный терапевтический эффект.

Согласно маркетинговым исследованиям российского рынка детских товаров, воздушные пластилины представлены производителями из Китая, Беларуси и России. Отечественные компании, такие как ООО «Фабрика игрушек», «Мега Тойс», «Юнландия», «МультиПульти», «ДобрБобр» и др. производят и реализуют его в достаточно небольших количествах. При этом маркировка изделий не дает полной информации о компонентах рецептуры, включая в себя лишь перечисление компонентов готовой композиции (вода, полимер, наполнитель, сшивающий агент, пищевой краситель, ароматизатор и др.).

В отличие от масс для лепки и моделирования, полимерной глины, а также пластичных масс типа «Слайм», «Лизун», «Hand Gum», композиции для получения воздушного пластилина практически у всех производителей содержат наполнитель.

Исходя из органолептических свойств воздушного пластилина, очевидно, что его легкость (практически невесомость) и пластичность не могут быть обеспечены применением традиционных наполнителей, таких как мел, кварцевая мука, аэросил и т.п., которые, напротив, будут утяжелять готовые изделия.

Решить вопрос обеспечения требуемой органолептики в совокупности с обеспечением других параметров эксплуатационных свойств позволяет использование сверхлегких наполнителей в виде полых микросфер.

Введение такого рода алюмосиликатных или стеклянных микросфер известно при производстве лакокрасочных материалов, изделий легкой промышленности, в том числе при производстве обуви и товаров для детей.

Алюмосиликатные микросферы, получаемые в результате сгорания бурого угля и являющиеся отходом производства, наиболее доступны и дешевы. Они имеют близкую к сферической форму с гладкой внешней поверхностью. Диаметр микросфер варьируется от 5 до 500 мкм, насыпная плотность составляет 0,6–0,8 г/см³. Выпускаются алюмосиликатные микросферы в виде мелкодисперсного порошка от темно-серого до светло-серого цвета, что является их недостатком, поскольку не позволяет получать изделия ярких или пастельных цветов [10].

Стеклянные (натриевоборосиликатные, кальцийнатриевоборосиликатные, калийнатриевые) микросферы – наиболее сложные, трудоёмкие и дорогие в производстве микросферы, которые производятся из экологически чистого сырья. Полые стеклянные микросферы представляют собой белый сыпучий порошок с частицами правильной сферической формы диаметром 2–200 мкм, толщиной стенки порядка 2 мкм, насыпной плотностью 0,16–0,35 г/см³. Прочность таких микросфер составляет 2–55 МПа. В нашей стране стеклянные микросферы производит Новгородский завод стекловолокна, НПО «Стеклопластик», НПК «Терм», ГК ИНОТЭК, ЗАО «Микросфера», ООО «Дорстекло» (г. Гусь-Хрустальный) и др. [10].

Еще одним видом микросфер являются полимерные микросферы, представляющие собой тонкодисперсный сыпучий порошок белого цвета, состоящий из полых сферических частиц размером от 10 до 500 мкм, насыпной плотностью от 0,15 до 0,5 г/см³. Прочность таких микросфер при сжатии составляет от 10 до 100 МПа. Полимерные микросферы выпускают на основе полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), сополимера полиметилметакрилата с акрилонитрилом [11].

Промышленность предлагает полимерные микросферы двух типов – нерасширенные и расширенные. Оба типа микросфер пред-

ставляют собой частицы сферической формы, состоящие из полимерной оболочки с заключенным в нее газом.

Расширенные микросферы получают из нерасширенных путем их нагревания до температуры 100–200°C. При нагревании давление газа внутри микросфер увеличивается, термопластичная оболочка размягчается, в результате чего объем микросфер увеличивается в 5–6 раз, а их плотность снижается до 0,02–0,05 г/см³ [11].

Размер микросфер очень мал, что создает определенные трудности при их применении. Для снижения пылеемкости, удобства транспортировки и дозирования, производители микросфер увлажняют их водой (влажность составляет 80%) и герметично упаковывают.

Полимерные микросферы производятся различными зарубежными и отечественными производителями пластмасс. Среди отечественных производителей можно выделить ООО «СФЕРА-СПЕКТР», НПП «Аквастин», ООО «Лега» и др. [11].

Целью настоящей работы явилась разработка базовой композиции на основе поливинилового спирта и полых полимерных микросфер для получения воздушного пластилина с требуемым комплексом свойств.

В качестве основного полимера в работе использовали ПВС 4-88 (Kuraray Specialities Europe – Германия) – низкомолекулярный тонкодисперсный порошок (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики ПВС, используемого для исследования.

Показатель	ПВС 4-88 тонкодисперсный
Молекулярная масса, а.е.	27000–32000
Вязкость, мПа·с	3,5–4,5
Степень омыления, %	86,7–88,7
pH 4 %-го водного раствора в дистиллированной воде	4,5–7
Цвет	Белый

В качестве пластификаторов ПВС использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72) (пластификатор первого рода) и глицерин (ГОСТ 6824-96) (пластификатор второго рода).

В качестве сшивающего агента использовали водный раствор тетрабората натрия (ГОСТ 4199-76).

В качестве диспергатора и стабилизатора образующейся дисперсии твердых частиц ПВС в рецептуре использовали ПАВ «НИКОЛЬ» (ТУ 9154-025-04706205-2009 НПО НИИПАВ), включающее анионные ПАВ (более 30%), неионогенные ПАВ (5–15%), амфотерные ПАВ (5–15%), консервант и воду. Согласно рекомендациям производителя, использовали водный раствор ПАВ (с содержанием воды 90% и 0,5% консерванта).

Для придания пластилину легкости и воздушности в качестве наполнителя были использованы стеклянные (ГК «ИНОТЭК» – РФ) и влажные расширенные полимерные микросферы на основе сополимера полиметилметакрилата и акрилонитрила (Expancel – Akzo Nobel Швеция) (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики микросфер, используемых в исследовании.

Тип микросфер	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³
Стеклянные (марка 25)	20–120	0,13
461 DET 40 d25 (сополимер полиметилметакрилата и акрилонитрила)	30–50	0,05

Следует отметить, что все используемые ингредиенты соответствовали техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) и взаимосвязанным стандартам (ГОСТы), предъявляющим высокие требования к токсиколого-гигиенической и микробиологической безопасности пластичных масс, применяемых для изготовления игрушек, из-за непосредственного контакта с кожными покровами ребенка [8, 9].

Средневязкостную молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хувинка на основании данных вискозиметрического анализа, полученных на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм при $T = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Молекулярная масса ПВС 4-88 составила 29500.

Вязкость пластизола (рис. 2) определяли на ротационном вискозиметре «REOTEST 2» (Германия) в диапазоне логарифма скоростей сдвига (с^{-1}) от минус 0,788 до 0,477 при $T = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Методом электронной сканирующей микроскопии (Phenom GSR) оценивали форму и размер микросфер и их распределение в полимерной матрице.

Поведение пластичных масс в процессе хранения при стандартных условиях в герметичной упаковке и в процессе эксплуатации оценивали органолептически и визуально каждые 14 дней. Органолептические показатели, такие как мягкость, эластичность, легкость, отсутствие прилипания к рукам, оценивали экспертным методом (группа 8 человек). Для контроля стабильности формы изделия из пластилина формировали индикаторный шарик $d = 20 \pm 2$ мм и наблюдали за изменением его формы за произвольное время от круглой до эллипсоподобной без приложения дополнительной нагрузки. Формоустойчивым считался образец с изменением диаметра шарика не более 1–2 мм.

На основании анализа литературных источников, а также результатов многочисленных эмпирических исследований, в работе была предложена базовая рецептура композиции и определены основные технологические параметры получения на её основе пластичной массы для воздушного пластилина.

Согласно рекомендациям производителей микросфер, их содержание в рецептуре по отношению к полимеру может составлять от 100 до 400 масс.ч на 100 масс.ч. полимера. Исходя из этого, содержание микросфер в разработанных композициях составляло 1:1; 2:1; 3:1 по массе относительно ПВС.

Соотношение ПВС – глицерин составляло по массе 1:0,5; 1:1; 1:1,5 соответственно.

Соотношение ПВС – ПАВ по массе 1:2, ПВС – сшивающий агент – 10:1; 10:2; 10:3.

Композицию получали по следующей методике. В лабораторный смеситель планетарного типа помещали поливиниловый спирт и микросферы, после чего производили смешение сухой смеси с интенсивностью 100 об/мин, в течение 10 мин. Далее в полученную смесь вводили глицерин и ПАВ, непрерывно перемешивая смесь с той же интенсивностью, в течение 20 минут при комнатной температуре получали пастообразную композицию. Затем в композицию постепенно добавляли водный раствор натрия тетраборнокислого и также производили смешение в течение 20 минут с той же интенсивностью. После чего композиция находилась в процессе «дозревания» 30 мин. В результате смесь приобретала упругость, по виду напоминала мокрый пластилин, при приложении нагрузки растягивалась с образованием волокнистых тяжей. Образование тяжей может быть и следствием разделения композиции на фазы.

В таблице 3 приведены составы двух композиций для получения пластичных масс на основе ПВС марки 4-88 с наполнителем из двух видов микросфер (стеклянных или полимерных), использованных в равных количествах по отношению к полимеру.

Следует отметить, что пластизолы с наполнителем из стеклянных микросфер при комплексной органолептической оценке не обладали требуемыми эксплуатационными свойствами. Содержание стеклянных микросфер 1:1 по отношению к полимеру не обеспечивало образцам (1–3, 10–12, 19–21) легкости и воздушности. При содержании стеклянных микросфер 1:2 по отношению к полимеру композиция образцов (4–6, 13–15, 22–24) была похожа на мокрый песок при полном отсутствии пластичности. Композиции с содержанием 1:3 (образцы 7–9, 16–18, 25–27) не обладали пластичностью и легкостью.

В случае использования в качестве наполнителя полимерных микросфер образцы (1–9) обладали высокой вязкостью и повышенной липкостью при органолептической оценке (разминание в руках в течение нескольких минут). Количество сшивающего агента практически не влияло на общие характеристики полученных композиций.

Образцы 10–15 при органолептической оценке обладали достаточной вязкостью, но не обладали упругостью.

Образцы 19–27 из-за большого процентного содержания пластификатора (150 масс.%) обладали низкой вязкостью и излишней липкостью к кожным покровам уже на стадии приготовления композиции. Содержание сшивающего агента не влияло на свойства готовой композиции.

Образцы 16, 17, 18 на основании результатов визуальных и органолептических методов контроля соответствовали требуемым характеристикам и были отобраны для дальнейших исследований.

Таблица 3. Состав композиций, масс.ч., для получения пластичных масс.

Образец	ПВС	Микросферы (стеклянные/полимерные)	Глицерин	ПАВ	Сшивающий агент	Вода
1	10	10	5	20	1	20
2	10	10	5	20	2	20
3	10	10	5	20	3	20
4	10	20	5	20	1	20
5	10	20	5	20	2	20
6	10	20	5	20	3	20
7	10	30	5	20	1	20
8	10	30	5	20	2	20
9	10	30	5	20	3	20
10	10	10	10	20	1	20
11	10	10	10	20	2	20
12	10	10	10	20	3	20
13	10	20	10	20	1	20
14	10	20	10	20	2	20
15	10	20	10	20	3	20
16	10	30	10	20	1	30
17	10	30	10	20	2	30
18	10	30	10	20	3	30
19	10	10	15	20	1	30
20	10	10	15	20	2	30
21	10	10	15	20	3	30
22	10	20	15	20	1	30
23	10	20	15	20	2	30
24	10	20	15	20	3	30
25	10	30	15	20	1	30
26	10	30	15	20	2	30
27	10	30	15	20	3	30

Из всех композиций были сформированы индикаторные шарики, часть из которых застывала в естественных условиях, а часть была герметично упакована для хранения в течение 14 дней при комнатной температуре.

При формировании шариков из массы со стеклянным наполнителем на руках ощущался зернистый налет микросфер. Все индикаторные шарики со стеклянными микросферами за 24 часа затвердевания в разной степени потеряли форму. За 14 дней хранения в герметичной упаковке все образцы пластилина потеряли пластичность, высохли и приобрели «крошащуюся» структуру. Поэтому дальнейшее использование стеклянных микросфер оказалось не целесообразным.

Контрольные шарики из пластилина с полимерными микросферами полностью высыхали на воздухе в течение 24 часов и сохранили свою первоначальную круглую форму.

Образец 18, как оптимальный с точки зрения органолептического анализа, был помещен в герметичную упаковку для хранения в стандартных условиях в течение четырех месяцев. После хранения он полностью сохранил первоначальные свойства: легкость, мягкость, пластичность. Застывший индикаторный шарик по истечении четырех месяцев не потрескался, не раскрошился, полностью сохранил свою форму.

На рис. 1 представлены микрофотографии стеклянных и расширенных полимерных микросфер, а также их распределение в полимерной матрице для образца 18.

Говоря о форме, размере и характере распределения частиц микросфер каждого из видов, можно сделать вывод, что они имеют правильную сферическую форму, их размер варьируется от 20 до 100 мкм для стеклянных и от 25 до 50 мкм для полимерных микросфер. Следует отметить, что стеклянные микросферы не калиброваны, содержат фрагменты разрушенных сфер, их распределение в полимерной матрице неоднородное. Полимерные микросферы распределены однородно, и в целом система выглядит как гомогенная.

Для пластизолой характерна высокая вязкость (до 10^3 – 10^4 Па·с) [12] или даже полная потеря текучести, благодаря этому готовые изделия не теряют форму до затвердевания композиции. Затвердевание отформованных изделий во всем объеме без нарушения однородности системы может проходить как в процессе желати-

низации при нагревании, так и в результате испарения дисперсионной среды (воды) [1, 2, 7].

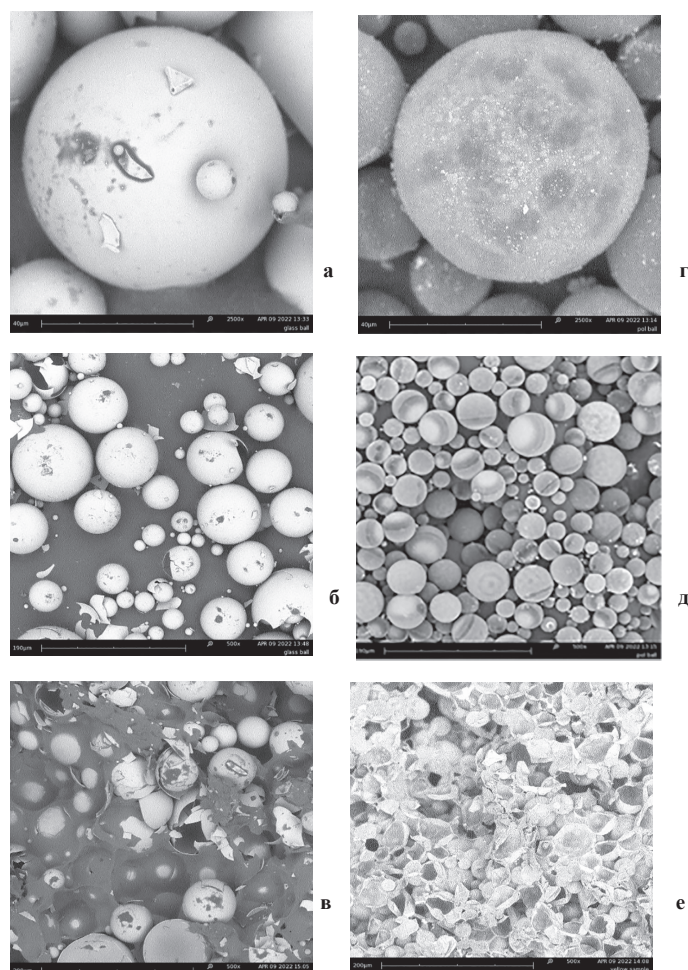


Рис. 1. Микрофотографии стеклянных (а, б, в) и полимерных (г, д, е) микросфер и их распределения (в–е) в полимерной матрице при $\times 500$ и $\times 2500$ кратном увеличении.

Практически не изменяющееся по сравнению со свежеприготовленной значение структурной вязкости (рис. 2) у композиции (образец 16) через 4 месяца хранения при стандартных условиях свидетельствует о стабильности пластичной массы, изготовленной согласно рецептуре, приведенной в табл. 3.

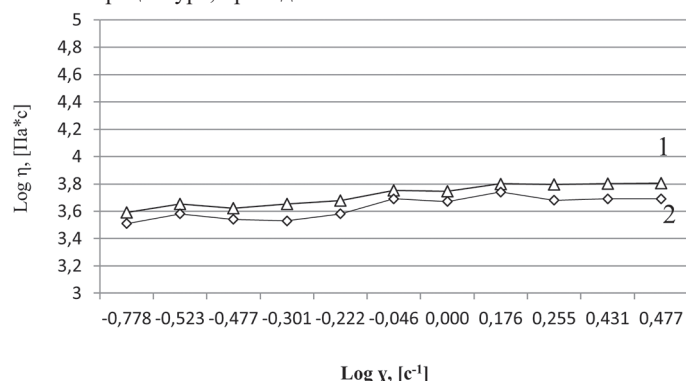


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизола на основе ПВС 4-88 с полимерными микросферами (образец 16) от скорости сдвига: 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция через 4 месяца хранения при стандартных условиях.

Таким образом, в работе предложен состав базовой композиции на основе пластизола поливинилового спирта и полимерных микросфер для создания пластичной массы типа «воздушный пластилин» с требуемым комплексом свойств.

Показано, что комплекс свойств разработанной пластичной массы, ее стабильность в течение всего срока испытаний (4 месяца), достигаются за счет использования в качестве основного полимера низкомолекулярного тонкодисперсного, частично гидролизованного поливинилового спирта, пластифицированного глицерином и водой, сшитого тетраборатом натрия, наполненного расширенными полимерными микросферами.

Дальнейшая работа будет направлена на увеличение жизнеспособности пластичной массы и разработку рекомендаций по комплектованию набора «Сделай сам» для самостоятельного создания воздушного пластилина в домашних условиях.

Литература

1. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры/А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. С. 40–41.
2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков. – М.: Из-во АН СССР, 1960. 553 с.
3. Папков С.П., Студнеобразное состояние полимеров. / С.П. Папков. – М.: Химия, 1974. 252 с.
4. Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – М.: Юрайт, 2016. 287 с. – Серия: Профессиональное образование.
5. Моргачева, А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала. М.: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2018 г. С.13.
6. Гусев, И.В. Разработка высокоструктурированных гидрогелевых депо-материалов для направленной доставки лекарственных препаратов. М.: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2018. С. 15–17.
7. Энциклопедия полимеров. /гл. ред. В.А. Каргин – М.: Советская энциклопедия. 1972, т. 4. С. 541–544.
8. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности игрушек ТР ТС 008/2011»: принят: комиссией Таможенного союза: утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года N 798 // Официальный сайт: <https://docs.cntd.ru/document/902303210>.
9. ГОСТ 25779 – 90 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля». Введен в действие 01.01.1992.
10. Инотек. Группа компаний: официальный сайт – Москва 2022. URL: <https://inotek.net/steklyannaya-polaya-mikrosfera/> Дата обращения: 01.07.2023 г.
11. ООО ЛЕГА: официальный сайт. – Москва 2022. URL: <https://lega-nn.ru/products/expancel/> Дата обращения: 02.07.2023 г.
12. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебник для вузов: в 2 ч. / ред. Г.П. Андрианова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – Ч. 1: Физико-химические основы и общие принципы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебник для вузов. – 1990. С. 93–95.

**Новинка!****Монография****АНАЭРОБНЫЕ АДГЕЗИВЫ:
СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ****Аронович Д.А.**

В монографии обобщены данные об анаэробных адгезивах, отверждающихся в узких зазорах металлических деталей и широко применяемых в современной технике для стопорения, склеивания и герметизации механических соединений. Описаны вопросы применения анаэробных адгезивов в различных областях техники: автомобилестроении, железнодорожном транспорте, судостроении и судоремонте, ракетно-космической технике, сельскохозяйственной технике и др. Приведены физико-механические характеристики современных клеевых и герметизирующих материалов.

Книга предназначена для аспирантов, научных работников и специалистов, занимающихся разработкой клеевых материалов и их применением в различных отраслях промышленности.

Твёрдый переплёт, формат А4, 444 стр.

Ориентировочная стоимость без учета доставки - 3 тыс. руб.

По вопросу приобретения книги можно обращаться в НИИ полимеров по адресу kozlova@nicp.ru.